BESTIMMUNG DES TRANSPORTVERHALTENS DES THORIUM-(IV)-IONS IN WÄSSRIGEN SYSTEMEN ALS BEITRAG ZUR GRUNDLAGEN-FORSCHUNG FÜR DIE WIEDERAUF-ARBEITUNG VON KERNBRENNSTOFFEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Abdolvahed Bestanpouri
aus Masdjed-Soleiman/Iran

1978

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544718_0008

BESTIMMUNG DES TRANSPORTVERHALTENS DES THORIUM-(IV)-IONS IN WÄSSRIGEN SYSTEMEN ALS BEITRAG ZUR GRUNDLAGEN-FORSCHUNG FÜR DIE WIEDERAUFARBEITUNG VON KERNBRENNSTOFFEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Abdolvahed Bestanpouri
aus Masdjed-Soleiman/Iran

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Erster Gutachter : Prof.Dr.-Ing. G. Marx

Zweiter Gutachter : Prof.Dr. W. Schulze

Mündliche Prüfung : 7. Juni 1978

INHALTSVERZEICHNIS

	VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE	
1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2	GRUNDLAGEN DER LEITFÄHIGKEITSTHEORIE IN ELEKTROLYTLÖSUNGEN	6
2.1	Onsager Grenzgesetz	11
2.2	Die Assoziationskonstante für einen binären Elektrolyten	12
2.3	Moderne Leitfähigkeitstheorien	14
2.3.1	Fuoss-Onsager-Funktion für nicht assoziierte Elektrolyte	14
2.3.2	Fuoss-Onsager-Funktion für assoziierte und unvollständig dissoziierte 1-1-Elektrolyte	17
2.4	Die Äquivalentleitfähigkeit in Elektrolytgemischen	19
2.4.1	Die Mischungsregel für nichtassoziierte Elektrolyte	19
2.4.2	Die Mischungsregel für assoziierte Elektrolyte	20
2.4.2.1	Die erste Näherungslösung der Mischungsregel für assoziierte Elektrolyte	24
2.4.2.2	Die zweite Näherungslösung der Mischungsregel für assoziierte Elektrolyte	25
3	DIE ÜBERFÜHRUNGSZAHLEN	27
3.1.1	Die HITTORF'sche Überführungszahl	27
3.1.2	Das Komponentensystem	28
3.1.3	Die Komponentenüberführungszahl	29
3.1.4	Die Komponentengeschwindigkeit	31
3.1.5	Der Übergang zum HITTORF'-System	35

3.2	Die Überführungszahlbestimmung nach der Methode der Grenzschichtwanderung	36
3.2.1	Das Prinzip	36
3.2.2	Der reale Fall	38
3.2.3	Der Selbststabilisierungseffekt	38
3.2.4	Die indirekte "moving-boundary"-Methode	40
3.3	Die Überführungszahl in Elektrolytgemischen	41
3.3.1	Die Theorie von van Rysselberghe und Mac Innes	41
3.3.2	Das "ISOHYDRIC PRINCIPLE"	43
3.3.3	Das Prinzip von van RYSSELBERGHE	44
4	EXPERIMENTELLE EINZELHEITEN	46
4.1	Begründung der Auswahl des Th-(IV)-Salpetersäure Systems	46
4.2	Indikatorproblem	47
4.3	Apparative Einzelheiten	48
4.3.1	Die Meßzelle und die Elektroden	48
4.3.2	Konstanthaltung der Temperatur	50
4.3.3	Der Meßstrom	51
4.4	Herstellung der Lösungen	52
4.5	Messung der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht	53
4.6	Bestimmung der sich im Laufe einer Messung einstellenden Konzentration	57
4.7	Die Grenzschichtlokalisierung nach dem Radioisotopenverfahren	62
4.7.1	Füllung der Elektrolytzelle	62
4.7.2	Das Radioisotopenverfahren	62
4.8	Strahlenschutzmaßnahmen	67

5	EXPERIMENTELLE EINZELHEITEN DER LEITFÄHIGKEITSMEßAPPARATUR	69
5.1	Die Meßzellen	69
5.1.1	Eichung der Meßzellen	69
5.1.2	Die Meßbrücke	71
5.1.3	Der Thermostat	71
5.2	Herstellung der Meßlösungen	72
5.2.1	Darstellung von $Th(ClO_4)_4$	73
5.2.2	Herstellung der Lösungen	74
5.2.3	Die Konzentrationsbestimmung des Thoriumnitrats bzw. der Salpetersäure	74
5.2.4	Die Konzentrationsbestimmung des Thoriumnitrats bzw. der Salpetersäure in der Mischung	75
5.2.5	Gravimetrische Bestimmung des Nitrats mit Nitron	76
5.2.6	Praktische Durchführung der Bestimmungen	77
6	AUSWERTUNG DER MEßERGEBNISSE	80
6.1	Ermittelung der Meßergebnisse der Leitfähigkeits-messungen	80
6.2	Ermittelung der Meßergebnisse der Überführungs-messungen	90
7	DAS NUMERISCHE VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON LEITFÄHIGKEITEN DES STANDARDSYSTEMS AUS DATEN DES MISCHUNGSSYSTEMS	96
8	DIE KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER LEITFÄHIGKEIT DER THORIUMKOMPONENTE	103
9	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	107
10	ZUSAMMENFASSUNG	111
	LITERATURVERZEICHNIS	

VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE

a	Ionenparameter
a_i	Aktivität der Teilchenart
c	analytische Äquivalentkonzentration
c_i	ionale Äquivalentkonzentration der Teilchenart i
c_R	ionale Äquivalentkonzentration der Ionenkomponente R
c_u	ionale Äquivalentkonzentration der undissoziierten Teilchenart u
e_o	Elementarladung
$\vec{E}$	elektrische Feldstärke
$\vec{E} = E \cdot \vec{E}^o$	
$\vec{E}^o$	Einheitsvektor der Feldstärke
$\vec{F}$	Kraft
F	Faradaysche Konstante
f_i	Aktivitätskoeffizient
G	Leitwert
i	Index für Teilchenart
I	Gesamtstromstärke
I_i	Stromstärke der Ionenart i
I_R	Stromstärke der Ionenkomponente R
k	Bolzmann-Konstante
K_A	Assoziationskonstante
K_D	Dissoziationskonstante
m	analytische molare Konzentration
m_i	molare Konzentration der Ionenart
N_A	Avogadrosche Konstante
N_i	Nettozahl der die Komponente R enthaltenen Teilchen der Art j

^1N_i	Anzahl der Ionen der Sorte i pro Volumeneinheit
N_R	Nettozahl der Komponenteneinheiten
$n^*_{R,i}$	Anzahl der Mole von R pro Mol der Teilchen
$n_{R,i}$	Anzahl der Äquivalente von R pro Äquivalent von i
$n_{u,i}$	Anzahl der Äquivalente von u pro Äquivalnet von i
p	Wahrscheinlichkeit
Q	elektrische Ladung
q	Querschnitt des Leiters
$\bar{q}$	Bjerrum-Parameter
R	Index der Komponente
T	Thermodynamische Temperatur
T_R	Überführungszahl der Ionenkomponente R
t_i	Hittorfsche Überführungszahl der Ionenart i
u	Index für undissoziierte Teilchen
u_i	Beweglichkeit der Ionenart i
u_i^o	Beweglichkeit der Ionenart i bei $\mid \rightarrow 0$
$\vec{v}$	Geschwindigkeit der Teilchenart
v_R	Geschwindigkeit der Komponente R
v_i^o	Geschwindigkeit der Ionenart i bei $\mid \rightarrow 0$
z_i	Ladungszahl der Ionenart
S,E,J	Terme der Fuoss-Onsager-Funktion
ε	relative Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels
η	Viskosität des Lösungsmittels
Θ	Dissoziationsgrad
$\varkappa$	spezifische Leitfähigkeit
Λ	Äquivalentleitfähigkeit
λ_i	Ionenleitfähigkeit
ν	Zerfallszahl
χ, ζ	Koeffizienten der Fuoss-Onsager-Funktion für Elektrolytgemische

1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Aufarbeitung von Kernbrennstoffen stellt neben der Lagerung des Abbrandmaterials ein Hauptproblem bei der friedlichen Verwendung der Kernenergie dar, deren gesteigerte Anwendung sich bei langfristiger Planung als einziger Ausweg aus der jetzigen Energiekrisensituation ergibt.

Bekanntlich wird die Aufarbeitung des Kernbrennstoffes im tech. Maßstab bei einem Abbrandgehalt von ca. 3-5 % durchgeführt, wobei die Abtrennung der Spaltprodukte von den Aktiniden sowie deren weitere Separierung erfolgt. Mit Ausnahme der Schwerwasser-Reaktoren steht sowohl bei den Leichtwasser- und gasgekühlten-Reaktoren als auch bei den schnellen Brütern die Gewinnung und Wiedergewinnung des thermisch spaltbaren Pu-239 und U-235 im Vordergrund. Beim Thoriumhochtemperatur-Reaktor(THTR) kommt noch die Trennung des Th-232 von convertiertem U-233 in Betracht, falls nicht auf eine Aufarbeitung hierbei gänzlich verzichtet wird[1,2].

Die Aufarbeitungsprobleme werden heute noch ausschließlich durch die Anwendung der flüssig-flüssig-Extraktion unter Verwendung von Tributylphosphat als Extraktionsmittel gelöst (Purex-Prozess)[2,3].

Dieser Prozess konnte bisher nur empirisch optimiert werden, da ein Großteil der zu seiner Vorausberechnung benötigten physikalich-chemischen Daten für die Aktiniden-

elemente noch nicht gegeben ist.

Daneben besitzt der Purex-Prozess einige erhebliche Nachteile, so daß eine intensive Erforschung zur Entwicklung anderer Aufarbeitungsverfahren unternommen wird. Hierbei stehen elektrochemische Trennverfahren[4-6] im Vordergrund des Interesses, die insbesondere aufgrund des erheblichen Mangels an Datenmaterial für Transportprozesse der Aktiniden in den betreffenden Elektrolytlösungen noch nicht zum Einsatz gekommen sind[7].

Zur Beurteilung eines Trennverfahrens dienen zwei Kriterien:

Einerseits sollte das Verhältnis der gewonnenen Substanzmenge zur aufgewandten Energie möglichst groß sein, andererseits sollte die Vorausberechenbarkeit des Trennprozesses für eine beliebige Lösungsmittelzusammensetzung gegeben sein, damit eine rechnerische Optimierung des Verfahrens durchführbar ist.

Die Vorausberechenbarkeit der Effektivität einer Trennung ist nur bei Kenntnis der Daten der Transportvorgänge gegeben. Dabei stellt die Ionenbeweglichkeit eine wesentliche Schlüsselgröße für die Ion-Ion- und Solvens-Solvat-Wechselwirkung dar, durch diese Wechselwirkungen sind jegliche Transportprozesse bedingt. Die Kenntnis der Transportprozesse ermöglicht zugleich die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten für diese Substanzen, wodurch endlich exakte Berechnungen von Trennkolonnen durchführbar werden.

Ionenbeweglichkeiten können im allgemeinen aus kombinierten Leitfähigkeits- und Überführungszahlmessungen ermit-

telt werden. Während die Bestimmung der Leitfähigkeit sowohl in wässrigen als auch in nichtwässrigen Elektrolytlösungen mit hoher Präzision möglich ist, bietet eine exakte Ermittlung der Überführungszahlen, insbesondere in nichtwässrigen Systemen, erhebliche Schwierigkeiten. Zur Bestimmung der Überführungszahlen existieren drei nicht universell anwendbare Meßverfahren:
Das Verfahren nach Hittorf[8], das EMK-Verfahren[8], die Moving-Boundary-Methode[8].
Das zuletzt erwähnte Verfahren beruht auf der Wanderung einer Grenzschicht zwischen zwei Elektrolytlösungen im elektrischen Feld. Diese Methode wurde inzwischen soweit entwickelt, daß kleinere Fehler als 0,1 % der Regelfall sind. Hierbei bestehen aber zwei Schwierigkeiten: Die erste ist die Auswahl einer geeigneten Indikatorlösung, die zweite ist die Lokalisierung der Grenzschicht. Für geringere Konzentrationen, besonders in nichtwässrigen Medien, haben sich die Leitfähigkeitsmethode[12] und das Radioisotopenverfahren bewährt[9-11]. Beim Radioisotopenverfahren wird die Grenzschicht zwischen einer radioaktiven und einer inaktiven Lösung mit Hilfe eines Strahlen-Detektors verfolgt. Durch Verwendung von markierten und nichtmarkierten Lösungen desselben Salzes als Meß- und Indikatorlösung kann noch bis zu Lösungen der Konzentrationen $c = 10^{-4}$ n gemessen werden.
Zur Ermittlung der Überführungszahl der Th-Komponente in hinreichend verdünnten Systemen sollte allein das Radio-

isotopenverfahren angewendet werden. Die anderen Methoden, wie das Hittorf-Verfahren oder die von R. Kay entwickelte Leitfähigkeits-Methode sind im vorliegenden Fall nicht anwendbar, weil zwecks Zurückdrängung der Hydrolyse in salpetersaurem Medium gearbeitet werden muß. Bei der Anwendung des Hittorf-Verfahrens hätte das zur Folge, daß der größte Teil des Stromes durch die Wasserstoffionen transportiert werden würde, wodurch die Konzentrationsänderungen während der Elektrolyse sehr gering und analytische Bestimmungen mit erheblichen Fehlern behaftet wären. Das Kay'sche-Verfahren ist bei Lösungen mit hoher Säurekonzentration infolge der nur geringen Leitfähigkeitsunterschiede zwischen Meß- und Indikatorlösung nicht mit genügender Genauigkeit anwendbar, so daß keine Alternative bis auf die oben erwähnte zür Verfügung steht.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Beitrag zur Behebung des großen Mangels an elektrochemischen Daten in wässrigen Transuransystemen zu leisten.

Dazu sollte die Beweglichkeit des Aktiniden Th^{4+}-Ions durch kombinierte Überführungszahl- und Leitfähigkeitsmessungen in salpetersauren Lösungen in Abhängigkeit der Konzentration ermittelt werden. Die Ergebnisse sollten auf das Theoretische Standardsystem unter Ausschluß der Hydrolyse umgerechnet werden, um die Möglichkeit eines Vergleiches mit Daten aus anderen wählbaren realen Systemen zu erhalten. Ferner sollte Thoriumperchlorat präparativ hergestellt werden, um die Leitfähigkeit dieses Salzes in perchlorsauren Lösungen zu messen. Dieses Medium sollte deshalb ver-

wendet werden, weil es mit Sicherheit jegliche Komplexbildung der Aktiniden ausschließt. Damit sollten die ermittelten Transportdaten für das Th^{4+}-Ion überprüft werden.

2 GRUNDLAGEN DER LEITFÄHIGKEITSTHEORIE IN ELEKTROLYTLÖSUNGEN

Grundlage der modernen Leitfähigkeitstheorien ist die Theorie der „ Ionenwolke " von Debye-Hückel. Diese Theorie postuliert eine Kugelsymmetrische Ionenwolke, die sich um ein Ion ausbildet. Der Durchmesser dieser Ionenwolke wird bekanntlich mit abnehmender Elektrolytkonzentration und zunehmender DK größer, bedingt durch die Abnahme der interionischen Wechselwirkungen. Um auch irreversible Vorgänge, wie z.B. die Wanderung der Ionen im elektrischen Feld, erfassen zu können, hat L. Onsager[13] die Theorie erweitert, indem er zwei Efekte, die die ungestörte Ionenwanderung hemmen, in Rechnung setzt. Der Erste drückt sich im Relaxationsterm als Folge der durch das äußere Feld bewirkten unsymmetrischen Ladungsverteilung um das wandernde Ion aus, der Zweite im elektrophoretischen Term, der sich aus der Wanderung dieses Ions relativ zu dem von der Ionenwolke im Gegenstrom bewegten Lösungsmittel ergibt.

Der Relaxationseffekt bedingt eine Verringerung der Ionengeschwindigkeit im Vergleich zum theoretischen Idealzustand. Debye-Hückel und Onsager[13,14] berechneten als Ursache für dieses Phänomen ein Zusatzfeld, Relaxationsfeld $\Delta =$ genannt, das dem angelegten äußeren Feld entgegenwirken soll.

Für die extrem verdünnte Lösung eines symmetrischen Elektrolyten $A^{z+}B^{z-}$ erhielt Onsager für das Relaxationsfeld folgendes Grenzgesetz:

$$\frac{\Delta E}{E} = -\frac{z_+|z_-|e_o^2}{3\varepsilon kT}\,\frac{\bar{q}\varkappa}{1+\sqrt{\bar{q}}} = \frac{z_+z_-e_o^2}{3\varepsilon kT}\,\frac{\bar{q}\varkappa}{1+\sqrt{\bar{q}}} \qquad (1)$$

mit

$$\bar{q} = \frac{z_+|z_-|}{z_+ + |z_-|}\,\frac{\lambda_+^o + \lambda_+^o}{|z_-|\lambda_+^o + z_+\lambda_-^o} \qquad (2)$$

Für die insgesamt resultierende elektrische Kräft, die bei der Wanderung auf das Ion einwirkt , erhält man also bei Berücksichtigung des Relaxationseffektes:

$$\vec{F} = |z_i|\,e_o\,\vec{E}\left(1+\frac{\Delta E}{E}\right) = |z_i|\,e_o\vec{E} + |z_i|\,e_o\Delta\vec{E} \quad , \qquad (3)$$

wobei der erste Summand den Idealzustand beschreibt. Sie bewirkt die relative Geschwindigkeit des Ions $\vec{v}_i$ bezüglich des Lösungsmittels bei Einfluß dieses Effektes:

$$\vec{v}_i = u_i^o\,\vec{E}\left(1+\frac{\Delta E}{E}\right) = u_i^o\vec{E} + u_i^o\Delta\vec{E} \qquad (4)$$

u_i^o : Ionenbeweglichkeit der Ionensorte i bei $I \to o$.

Durch ein äußeres elektrisches Feld E erfährt ein Ion j bei der Ionenstärke $I \to 0$ die Geschwindigkeit $\vec{v}_i^o$:

$$\vec{v}_i^o = u_i^o\,\vec{E} \qquad (5)$$

Hierbei ist

$$\varkappa = \left(\frac{8\pi N_A e_o^2}{1000\varepsilon kT}\right)^{1/2}\sqrt{I} \qquad (6)$$

der reziproke Radius der Ionenwolke, wobei

$$I = \frac{1}{2}\sum_i m_i z_i^2 \qquad (7)$$

ist.

Durch Einsetzen der Gl.(1) und (5) in Gl.(4) erhält man die auf Relaxationseffekt korrigierte Onsager-Gleichung der Ionengeschwindigkeit $\vec{v}_i^*$:

$$\vec{v}_i^* = \vec{v}_i^\circ \left(1 - \frac{z_+ |z_-| e_o^2}{3\varepsilon kT} \frac{\bar{q}\varkappa}{1+\sqrt{\bar{q}}}\right) \qquad (8)$$

Die Berücksichtigung des elektrophoretischen Effektes in der Leitfähigkeitstheorie trägt der Tatsache Rechnung, daß sich ein Ion in einem viskosen Medium mit entgegenlaufenden Teilchen bewegt. Als entgegengerichtete Kraft muß die Reibungskraft, die durch das Stokessche Gesetz

$$\vec{F}_r = - 6\pi\eta r \vec{v}_i \qquad (9)$$

gegeben sein möge, in Rechnung gestellt werden. Diese hängt ebenfalls von der ionalen Konzentration ab, da mit wachsender Konzentration die Begegnungen der Solvathüllen entgegengesetzt wandernder Ionen häufiger werden.
Nach Robinson und Stokes[15] gilt bei Einwirkung des äußeren elektrischen Feldes und des zusätzlichen Relaxationsfeldes für die durch den elektrophoretischen Effekt bedingte Verringerung der Relativgeschwindigkeit:

$$\Delta\vec{v}_+ = + (\vec{E} + \Delta\vec{E})\, e_o \frac{z_+ z_- - z_+^2}{a(z_+ - z_-)} \frac{\varkappa a}{6\pi\eta(1+\varkappa a)} \qquad (10)$$

$$\Delta\vec{v}_- = +(\vec{E}+\Delta\vec{E})\,e_o\frac{z_+z_- - z_-^2}{(z_+ + z_-)}\,\frac{\varkappa}{6\pi\eta(1+\varkappa a)} \qquad (11)$$

Die auf beide Effekte, Relaxations- und elektrophoretischen Effekt, korrigierte Ionengeschwindigkeit erhält man durch Summation der Gl.(4) und (10,11), z.B. für das Kation:

$$\vec{v}_+ = \vec{v}_+^{\,*} + \Delta\vec{v}_+ \qquad (12)$$

$$\vec{v}_+ = u_+^o(\vec{E}+\Delta\vec{E}) + (\vec{E}+\Delta\vec{E})\,e_o\frac{(z_+z_- - z_+^2)}{(z_+ - z_-)}\,\frac{\varkappa}{6\pi\eta(1+\varkappa a)} \qquad (13)$$

beziehungsweise

$$\vec{v}_+ = \left(u_+^o\vec{E} - e_o\frac{(z_+^2 - z_+z_-)}{(z_+ - z_-)}\,\frac{\varkappa\vec{E}}{6\pi\eta(1+\varkappa a)}\right)\left(1+\frac{\Delta E}{E}\right) \qquad (14)$$

Die Division von Gl.(14) durch $v_+^o = u_+^o E$ führt zu:

$$\frac{\vec{v}_+}{v_+^o} = \left(1 - \frac{e_o}{u_+^o}\,\frac{(z_+^2 - z_+z_-)}{(z_+ - z_-)}\,\frac{\vec{E}^o\varkappa}{6\pi\eta(1+\varkappa a)}\right)\left(1+\frac{\Delta E}{E}\right) \qquad (15)$$

Da dasselbe äußere elektrische Feld sowohl für $\vec{v}_+$ als auch für v_+^o verantwortlich ist, kann der Quotient $\frac{\vec{v}_+}{v_o}$ durch den Quotienten der Einzelionenleitfähigkeiten ersetzt werden. Somit erhält man für die Leitfähigkeit des Kations:

$$\frac{u_+}{u_+^\circ} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+^\circ} = \left(1 - \frac{F^2(z_+^2 - z_+z_-)}{N_A\lambda_+^\circ(z_+ - z_-)} \frac{\varkappa}{6\pi\eta(1+\varkappa a)}\right)\left(1 + \frac{\Delta E}{E}\right) \quad (16)$$

beziehungsweise

$$\lambda_+ = \left(\lambda_+^\circ - \frac{F^2(z_+^2 + z_+z_-)}{N_A(z_+ - z_-)} \frac{\varkappa}{6\pi\eta(1+\varkappa a)}\right)\left(1 + \frac{\Delta E}{E}\right) \quad (17)$$

Der entsprechende Ausdruck für die Leitfähigkeit des Anions lautet:

$$\lambda_- = \left(\lambda_-^\circ - \frac{F^2(z_- - z_+z_-)}{N_A(z_+ - z_-)} \frac{\varkappa}{6\pi\eta(1+\varkappa a)}\right)\left(1 + \frac{\Delta E}{E}\right) \quad (18)$$

Setzt man die Gl. (17) und (18) in die für symmetrische, vollständig dissoziierte Elektrolyte gültige Beziehung

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (19)$$

ein, so erhält man für die Äquivalentleitfähigkeit unter Berücksichtigung der interionischen Wechselwirkungen

$$\Lambda = \left(\Lambda^\circ - \frac{F^2(z_+ - z_-)^2}{N_A(z_+ - z_-)} \frac{\varkappa}{6\pi\eta(1+\varkappa a)}\right)\left(1 + \frac{\Delta E}{E}\right) \quad (20)$$

Diese Gleichung läßt sich noch vereinfachen zu:

$$\Lambda = \left(\Lambda^\circ - \frac{F^2(z_+ - z_-)}{N_A} \frac{\varkappa}{6\pi\eta(1+\varkappa a)}\right)\left(1 + \frac{\Delta E}{E}\right) \quad (21)$$

Zur Ableitung von Gl.(21) sind folgende Näherungen durch-geführt worden:

1. Abbruch der Reihenentwickelung der Poisson-Bolztmann-Beziehung nach dem ersten Glied.
2. Bei der Einführung der Korrektur des elektrophoretischen Effektes wurde nur der Term erster Ordnung berücksichtigt.

2.1 ONSAGER GRENZGESETZ

Setzt man in Gl.(21) den Relaxationsterm $\frac{\Delta E}{E}$ Gl.(1) ein, führt ferner die Näherung $(1+\varkappa a)\simeq 1$ durch und vernachlässigt das gemischte Produkt aus Relaxations- und elektrophoretischem Term als klein gegenüber den anderen Termen, so erhält man das Onsager-Grenzgesetz [16] für verdünnte Lösungen:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - \frac{z_+ |z_-| e_o^2}{3\varepsilon kT} \frac{\bar{q}\varkappa}{1+\sqrt{\bar{q}}} \Lambda^\circ - \frac{F^2(z_+ - z_-)}{6\pi\eta N_A}\varkappa \qquad (22)$$

Nach dem Einsetzen der Gl.(7) in Gl.(22) können im Falle eines symmetrischen Elektrolyten die stoffspezifischen Konstanten zusammengefaßt werden zu:

$$S_1 = \left(\frac{8\pi N_A}{1000}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{e_o^3 z_+ |z_-| \bar{q}}{3(\varepsilon kT)^{3/2}(1+\sqrt{\bar{q}})} \qquad (23)$$

und mit $F = e_o N_A$:

$$S_2 = \left(\frac{8\pi N_A}{1000}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{e_o^2 F(z_+ - z_-)}{(\varepsilon kT)^{1/2} 6\pi\eta} \qquad (24)$$

Somit kann Gl.(22) vereinfacht werden zu:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - (S_1 \Lambda^\circ + S_2) \sqrt{I} = \Lambda^\circ - S\sqrt{I} \qquad (25)$$

Für einen vollständig dissoziierten 1,1-Elektrolyten wird:

$$\sqrt{I} = \sqrt{m} = \sqrt{c} \quad , \qquad (26)$$

wobei c die analytische Äquivalentkonzentration und m die molare Konzentration bedeutet, so daß Gl.(25) formal mit dem von Kohlrausch gefundenen Quadratwurzelgesetz übereinstimmt:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - A\sqrt{c} \qquad (27)$$

2.2 DIE ASSOZIATIONSKONSTANTE FÜR EINEN BINÄREN ELEKTROLYTEN

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Dissoziationsgleichgewicht eines binären Elektrolyten führt zur thermodynamischen Dissoziationskonstanten K_D. Der reziproke Wert dieser Konstante wird als Assoziationskonstante K_A bezeichnet.

Die Dissoziationskonstante für einen Elektrolyten der Ladungszahlen z_+ und z_- und den Zerfallszahlen ν_+ und ν_- läßt sich als

$$K_D = \frac{a_+^{\nu_+} \; a_-^{\nu_-}}{a_u} \qquad (28)$$

schreiben.

Mit der Definition der Aktivität der gelösten Ionenart:

$$a_+ = m_+ f_+ \qquad a_- = m_- f_- \qquad (29)$$

(f_+ bzw. f_- d.h. $f_{(\pm)}$ Aktivitätskoeffizient der Ionenart), sowie unter Berücksichtigung von $m_+ = \nu_+ \Theta m$ bzw. $m_- = \nu_+ \Theta m$ und $m_u = (1-\Theta)m$ erhält man für die dissoziierten Teilchen:

$$a_{(\pm)} = \nu_{(\pm)} \Theta m f_{(\pm)} \qquad (30)$$

und für den undissoziierten Anteil:

$$a_u = m_u f_u = (1-\Theta) m f_u \qquad (31)$$

Einsetzen in Gl.(28) ergibt:

$$K_D = \frac{(\nu_+ \Theta m f_+)^{\nu_+} \; (\nu_- \Theta m f_-)^{\nu_-}}{(1-\Theta) m f_u} \qquad (32)$$

Durch Umformung und Einführung von

$$\nu = \nu_+ + \nu_- \qquad \nu_{\pm}^{\nu} = \nu_+^{\nu_+} \; \nu_-^{\nu_-}$$
$$f_{\pm}^{\nu} = f_+^{\nu_+} \; f_-^{\nu_-} \qquad (33)$$

vereinfacht sich Gl.(32) zu dem folgenden Ausdruck für die Dissoziationskonstante K_D :

$$(K_D)_{p,T} = \frac{\nu_{\pm}^{\nu} \Theta^{\nu} m^{\nu-1} f_{\pm}}{(1-\Theta) f_u} \qquad (34)$$

beziehungsweise K_A :

$$(K_A)_{p,T} = \frac{(1-\Theta) f_u}{\nu_{\pm}^{\nu} \Theta^{\nu} m^{\nu-1} f_{\pm}^{\nu}} \qquad (35)$$

In Praxis: Wird f_u meistens gleich 1 gesetzt.

2.3 MODERNE LEITFÄHIGKEITSTHEORIEN

2.3.1 FUOSS-ONSAGER-FUNKTION FÜR NICHT ASSOZIIERTE ELEKTROLYTE

Zur mathematischen Behandlung der Konzentrationsabhängigkeit von Λ dient die Theorie von DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER. Ausgehend davon wurden in jüngster Zeit verschiedene Erweiterungen und Verbesserungen vorgeschlagen, z.B. von FUOSS-ONSAGER[17,18].

Die Erweiterung der Anwendbarkeit der Leitfähigkeitstheorie auf höher konzentrierte Lösungen nicht assoziierender symmetrischer Elektrolyte gelang durch Revision der Näherungen für Relaxations- und elektrophoretischen Term unter Berücksichtigung erweiterter Verteilungsfunktionen und Aufstellung problemgerechter Randbedingungen. Es folgt daraus folgender funktionaler Zusammenhang:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - \Lambda_I(m, \Lambda^\circ, r, \varepsilon, T) - \Lambda_{II}(m, r, \varepsilon, \eta, T) \qquad (36)$$

Hierbei bedeutet Λ_I die durch den Relaxationseffekt bedingte Leitfähigkeitskorrektur, Λ_{II} die durch den elektrophoretischen Effekt bedingte Leitfähigkeitskorrektur. Für einen nicht assoziierten 1.1-Elektrolyten gilt folgende Leitfähigkeitsgleichung:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - S^{1,1}\sqrt{m} + E^{1,1} m \ln(m) + J_1^{1,1} m \qquad (37)$$

mit

$$S^{1,1} = S_1^{1,1}\Lambda^\circ + S_2^{1,1} \qquad (38)$$

und unter Berücksichtigung von Gl.(23)

$$S_1^{1,1} = \frac{e_o^2 \varkappa^{1,1} \bar{q}^{1,1}}{3\varepsilon kT(1+\sqrt{\bar{q}})\sqrt{m}} \qquad (39)$$

wobei

$$\bar{q}^{1,1} = \frac{1}{2} \qquad (40)$$

ist.

Ferner lautet der Ausdrück für $S_2^{1,1}$ unter Berücksichtigung von Gl.(24) und (6):

$$S_2^{1,1} = \frac{F\, e_o\, \varkappa^{1,1}}{3\,\pi\,\eta\sqrt{m}} \qquad (41)$$

Für den $\dot{E}^{1,1}$ -Term ergibt sich:

$$\dot{E}^{1,1} = \dot{E}_1^{1,1}\Lambda^\circ - \dot{E}_2^{1,1} \qquad (42)$$

$$\dot{E}_1^{1,1} = \frac{\pi\, e_o^5 (z_+ \mid z_- \mid)^2 N_A}{3000(\varepsilon k T)^3} \qquad (43)$$

$$\dot{E}_2^{1,1} = \frac{z_+ \mid z_- \mid S_2^{1,1}}{16}\sqrt{\frac{8\pi N_A e_o^3}{1000(\varepsilon k T)^3}} \qquad (44)$$

$$J_1^{1,1} = \sigma_1^{1,1}\Lambda^\circ + \sigma_2^{1,1} \qquad (45)$$

$$\sigma_1^{1,1} = 2\,\dot{E}_1^{1,1}\left(\frac{2b^2 + 2b - 1}{b^3} + 0{,}9074 + \ln\frac{\varkappa r}{\sqrt{m}}\right) \qquad (46)$$

$$\sigma_2^{1,1} = S_1^{1,1} S_2^{1,1} + E_2^{1,1}\left(\frac{44}{3b} - 2.0340 - 2\ln\frac{\varkappa r}{\sqrt{m}}\right) \qquad (47)$$

wobei:

$$b^{1,1} = \frac{e_o^2}{r\varepsilon kT}$$

2.3.2 FUOSS-ONSAGER-FUNKTION FÜR ASSOZIIERTE UND UNVOLLSTÄNDIG DISSOZIIERTE 1-1-Elektrolyte

Der Übergang von der Leitfähigkeitsgleichung des nichtassoziierten Elektrolyten zu derjenigen des assoziierten erfolgt durch Einführung der Assoziationskonstanten über den Dissoziationsgrad des Elektrolyten. Somit muß in den funktionalen Zusammenhang entsprechend Gl.(36) die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit vom Dissoziationsgrad Berücksichtigung finden:

$\Lambda = \Theta \Lambda^e$,wobei auf Λ^e die FO-Theorie Anwendung findet.

$$\Lambda = \Theta\left[\Lambda^\circ - \Lambda_I(m_j, \Lambda^\circ, r, \varepsilon, T) - \Lambda_{II}(m_j, r, \varepsilon, \eta, T)\right] \qquad (48)$$

$$\Lambda = \Theta\left[\Lambda^\circ - S^{1,1}(\Theta m)^{1/2} + E^{1,1}(\Theta m)\ln(\Theta m) + J_1^{1,1}(\Theta m)\right] \quad (49)$$

Gl.(35) lautet für 1-1-Elektrolyte unter der Annahme, daß $f_u = 1$ sei:

$$K_A = \frac{(1-\Theta)}{\Theta^2 m f_\pm^2} \quad (50)$$

wobei sich für Θ folgender Ausdruck ergibt:

$$\Theta = 1 - K_A \Theta^2 m f_\pm^2 \quad (51)$$

Einsetzen dieses Ausdruckes in Gl.(49) ergibt:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - S^{1,1} c_j^{1/2} + E^{1,1} c_j \ln c_j + J_1^{1,1} - \Lambda K_A c_j f_\pm^2 \quad (52)$$

Für $f_\pm$ läßt sich nach Debye-Hückel und Stokes schreiben:

$$-\ln f_\pm = \frac{\varkappa r}{(1+\varkappa r)} \quad (53)$$

Wenn r = q gesetzt wird, wobei q der Bjerrum-Parameter ist, so folgt:

$$-\ln f_\pm = \frac{\varkappa r}{(1+\varkappa r)} = \frac{\tau}{1+\tau} \quad (54)$$

2.4 DIE ÄQUIVALENTLEITFÄHIGKEIT IN ELEKTROLYT-GEMISCHEN (19)

2.4.1 DIE MISCHUNGSREGEL FÜR NICHTASSOZIIERTE ELEKTROLYTE

Für die spezifische Leitfähigkeit einer Elektrolytmischung gilt allgemein

$$\varkappa = \sum_j \lambda_j c_j \qquad (55)$$

Wird das Mischungssystem auf nur zwei nichtassoziierte binäre Elektrolyte (I und II) beschränkt, so ergibt sich die spezifische Leitfähigkeit zu:

$$\varkappa = \lambda_{I,1} c_{I,1} + \lambda_{I,2} c_{I,2} + \lambda_{II,1} c_{II,1} + \lambda_{II,2} c_{II,2} \qquad (56)$$

Aus dem vorliegenden Sonderfall mit $c_{I,1} = c_{I,2} = c_I$ und $c_{II,1} = c_{II,2} = c_{II}$ folgt:

$$\varkappa = (\lambda_{I,1} + \lambda_{I,2}) c_I + (\lambda_{II,1} + \lambda_{II,2}) c_{II} \qquad (57)$$

Einsetzen von Gl.(19) führt zu:

$$\varkappa = \Lambda^e_I c_I + \Lambda^e_{II} c_{II} \qquad (58)$$

Division durch die analytische Gesamtkonzentration $c_{ges} = c_I + c_{II}$ ergibt:

$$\frac{\varkappa}{c_{ges}} \equiv \Lambda_{ges} = \Lambda_I^e \frac{c_I}{c_{ges}} + \Lambda \frac{c_{II}}{c_{ges}} \qquad (59)$$

$$\Lambda_{ges} = \Lambda_I^e \, p_I + \Lambda_{II}^e \, p_{II} \qquad (60)$$

Hierbei ist Gl.(60) als " Mischungsregel" in die Literatur eingegangen. Λ_{ges} ist die Gesamtäquivalentleitfähigkeit der Mischung und stellt das Ergebnis einer Verknüpfung der beiden Binärsysteme I und II zu einem Quaternären System dar. Im Falle eines gemeinsamen Anions oder Kations ergibt sich ein ternäres System.
Für die Quotienten der analytischen Äquivalentkonzentrationen p_I und p_{II} gilt:

$$p_I + p_{II} = \frac{c_I}{c_{ges}} + \frac{c_{II}}{c_{ges}} = \frac{c_I + c_{II}}{c_{ges}} = 1 \qquad (61)$$

Aufgrund der interionischen Wechselwirkungen, die eine Funktion der Ionenstärke sind, müssen beide Äquivalent-Leitfähigkeiten Λ_I^e und Λ_{II}^e als Funktionen von c_{ges} aufgefaßt werden.

2.4.2 DIE MISCHUNGSREGEL FÜR ASSOZIIERTE ELEKTROLYTE

Experimentell zeigt sich, daß wässrige Lösungen von Alkalihalogeniden der Mischungsregel weitgehend ent-

sprechen. Bei anderen Elektrolytgemischen werden jedoch erhebliche Abweichungen von der Regel beobachtet. Das dürfte daran liegen, daß nichtassoziierte Elektrolyte in praxi nur selten gegeben sind. Es soll daher im vorliegenden Fall versucht werden, die Ionenassoziation in der Rechnung zu berücksichtigen.

Für die spezifische Leitfähigkeit einer Lösung, die zwei binäre, assoziierte, einstufig dissoziierende Elektrolyte enthält, läßt sich nach Gl.(55) schreiben:

$$\varkappa = \lambda_{I,1} c_I \Theta_I + \lambda_{I,2} c_I \Theta_I + \lambda_{II,1} c_{II} \Theta_{II} + \lambda_{II,2} c_{II} \Theta_{II} \qquad (62)$$

Unter Berücksichtigung der o.g. Voraussetzungen ergibt sich:

$$\varkappa = (\lambda_{I,1} + \lambda_{I,2}) c_I \Theta_I + (\lambda_{II,1} + \lambda_{II,2}) c_{II} \Theta_{II} \qquad (63)$$

bzw.

$$\varkappa = \Lambda^e_I c_I \Theta_I + \Lambda^e_{II} c_{II} \Theta_{II} \qquad (64)$$

Division durch c_{ges} unter Verwendung von Gl.(61)führt zu:

$$\frac{\varkappa}{c_{ges}} \equiv \Lambda_{ges} = \Lambda^e_I \Theta_I p_I + \Lambda^e_{II} \Theta_{II} p_{II} \qquad (65)$$

und

$$\Lambda_{ges} = \Lambda_I p_I + \Lambda_{II} p_{II} \qquad (66)$$

Gl.(65) unterscheidet sich von Gl.(60) lediglich durch die Θ-Werte.

Die elektrische Leitfähigkeit in einem Elektrolyten wird bekanntlich ausschließlich durch freie Ladungsträger, die Ionen, verursacht. Als Mittelwert der von den Elektrolyten I und II in der Mischung erzeugten Dissoziationsanteile soll Θ_{ges} aufgefasst werden. Es möge folgende Definition gelten:

$$\Theta_{ges} \equiv \Theta_I p_I + \Theta_{II} p_{II} \qquad (67)$$

Danach ergibt sich die gesamte ionale Konzentration der Elektrolytmischung zu:

$$c_{ges}\Theta_{ges} = c_I\Theta_I + c_{II}\Theta_{II} \qquad (68)$$

Die Anwendung von Gl.(65) auf Gl.(67) ergibt:

$$\Lambda_{ges} = \Lambda^e_I(\Theta_{ges} - \Theta_{II}p_{II}) + \Lambda^e_{II}(\Theta_{ges} - \Theta_I p_I) \qquad (69)$$

$$\Lambda_{ges} = \Lambda^e_I\Theta_{ges} - \Lambda^e_I\Theta_{II}p_{II} + \Lambda^e_{II}\Theta_{ges} - \Lambda^e_{II}\Theta_I p_I \qquad (70)$$

$$\Lambda_{ges} = \Lambda^*_I + \Lambda^*_{II} \qquad (71)$$

wobei hier der Index " * " den Anteil der Äquivalentleitfähigkeit des Elektrolyten I bzw. II an der Gesamt-

leitfähigkeit symbolisieren soll. Für die beiden Äquivalentleitfähigkeitsanteile Λ^*_I und Λ^*_{II} ergeben sich folgende Ausdrücke:

$$\Lambda^*_I = \tilde{\Lambda}_I - \Lambda^e_I \Theta_{II} p_{II} \qquad (72)$$

$$\Lambda^*_{II} = \tilde{\Lambda}_{II} - \Lambda^e_{II} \Theta_I p_I \qquad (73)$$

mit

$$\tilde{\Lambda}_I = \Lambda^e_I \Theta_{ges} \qquad (74)$$

$$\tilde{\Lambda}_{II} = \Lambda^e_{II} \Theta_{ges} \qquad (75)$$

In einem Elektrolytgemisch bilden sich zwischen den verschiedenen Ionenarten unterschiedliche Ion-Ion-Wechselwirkungskräfte aus. Sie beeinflussen sowohl die Dissoziationsgrade als auch die Aktivitätskoeffizienten der in der Mischung vorkommenden Teilchenarten. Die in diesem Kapitel auftretenden Mischungsgrößen sind daher mit den Werten für das jeweilige Reinsystem nicht identisch. Aufgrund der Komplexizität eines Mischungssystems können exakte Angaben über die in diesem Kapitel formulierten Mischungsgrößen nicht gemacht werden, da zur Zeit keine abgesicherte Leitfähigkeitstheorie zur Verfügung steht, die auf den gegebenen Fall angewendet werden könnte. H. Bischoff[20] hat im Rahmen des Arbeitskreises durch zwei Näherungslösungen eine relative Anpassung an die Gegebenheit der Mischung erreicht.

2.4.2.1 DIE ERSTE NÄHERUNGSLÖSUNG DER MISCHUNGSREGEL FÜR ASSOZIIERTE ELEKTROLYTE [21]

Als erste Näherungslösung soll nach H. Bischoff[20] folgende Annahme gelten:

Besteht eine Elektrolytmischung aus zwei symmetrischen Elektrolyten, die assoziiert sind, wobei jeder Elektrolyt ein unabhängiges Assoziationsverhalten besitzt und hinsichtlich interionischen Wechselwirkungen völlig ersetzbar ist, dann ergeben sich nach dieser Definition zwei unterschiedliche Interpretationen des Assoziationsverhaltens:

Erstens: Wird zu einem gegebenen Elektrolyten I mit der ionalen Konzentration $c_I \ \Theta_I$ ein Elektrolyt II gegeben, so wird sich, bei unabhängiger Assoziation, das Produkt $c_I \ \Theta_I$ trotz Zugabe des Elektolyten II nicht ändern.

Zweitens: Das Substitutionsprinzip fordert völlige Vertauschbarkeit der beiden Elektrolyte. Die Anwendung dieses Prinzips führt zu einer ionalen Konzentration, die dem Elektrolyten I im Reinsystem bei der analytischen Konzentration c_{ges} entsprechen würde.

Welches der beiden Interpretationen zweckmäßigerweise numerisch Anwendung findet, richtet sich nach den Eigenschaften des gegebenen Mischungssystems.

Unter der Voraussetzung der oben genannten Definition des Mischungsverhaltens kann jetzt an Stelle der Mischungsgrößen für Θ_I und Θ_{II}, der Wert für das entsprechende

Reinsystem eingesetzt werden.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit in der Mischung kann durch die Fuoss-Onsager-Gleichung beschrieben werden:

$$\tilde{\Lambda}_I = \Theta_{ges}\left(\Lambda_I^\circ - \overset{*}{S}_I \sqrt{\Theta_{ges} m_{ges}} + \overset{*}{E}_I \Theta_{ges} m_{ges} X \right.$$
$$\left. X \ln(B \Theta_{ges} m_{ges}) + \overset{*}{J}_I \Theta_{ges} m_{ges} \right) \qquad (76)$$

$$\tilde{\Lambda}_{II} = \Theta_{ges}\left(\Lambda_{II}^\circ - \overset{*}{S}_{II} \sqrt{\Theta_{ges} m_{ges}} + \overset{*}{E}_{II} \Theta_{ges} m_{ges} X \right.$$
$$\left. X \ln(B \Theta_{ges} m_{ges}) + \overset{*}{J}_{II} \Theta_{II} m_{ges} \right) \qquad (77)$$

2.4.2.2 DIE ZWEITE NÄHERUNGSLÖSUNG DER MISCHUNGSREGEL FÜR ASSOZIIERTE ELEKTROLYTE

In Kap. 2.4.2.1 wurde das Assoziationsverhalten der beiden Elektrolyte in der Mischung berücksichtigt. Gleichzeitig wurde aber in den Termen der Leitfähigkeitsgleichung Gl.(76) eine völlige Substituierbarkeit der beiden Mischungsanteile vorausgesetzt. Dieses muß zwangsläufig zu einem Fehler führen, da sämtliche Terme der Fuoss-Onsager-Gleichung nach Gl.(76) eine Funktion von Λ° sind, setzt man die interionischen

Wechselwirkungen zwischen Ionen verschiedener Art durch eine weitere Näherungslösung in Rechnung, so kann nach H. Bischoff[20] für die Konzentrationsabhängigkeit der Fuoss-Onsager-Gleichung für Elektrolytgemische folgende Gleichung geschrieben werden :

$$\tilde{\Lambda}_I = \Theta_{ges}(\Lambda_I^\circ - \zeta_I(S_I\sqrt{I_s} - E_I' I_s \ln I_s - J_I I_s)) \qquad (78)$$

In dieser Gleichung steht I_s für $I + |\Delta I|$. Analoge Betrachtungen für den Elektrolyten II ergeben:

$$\tilde{\Lambda}_{II} = \Theta_{ges}(\Lambda_{II}^\circ - \zeta_{II}(S_{II}\sqrt{I_s} - E_{II}' I_s \cdot \ln I_s - J_{II} I_s)) \qquad (79)$$

wobei

$$\zeta_I = \frac{S_I\sqrt{I} - E_I' I \cdot \ln I - J_I I + |\Delta \Lambda_{II}^J|}{S_I\sqrt{I+|\Delta I|} - E_I'(I+|\Delta I|)\cdot \ln(I+|\Delta I|) - J_I(I+|\Delta I|)} \qquad (80)$$

ist.

3. DIE ÜBERFÜHRUNGSZAHLEN

3.1.1 DIE HITTORF'SCHE ÜBERFÜHRUNGSZAHL

Die Hittorf'sche Überführungszahl t_i der Ionenart i wird definiert als das Verhältnis des Stromes I_i der Ionenart i zum Gesamtstrom I. Berücksichtigt man, daß I_i gleich der elektrischen Ladung ist, die pro Zeiteinheit über eine senkrecht zum Lösungsmittel gedachten Ebene mit dem Querschnitt q transportiert wird, so läßt sich schreiben:

$$I_i = \dot{N}_i |z_i| e_o = {}^1N_i \, q \, v_i \, e_o |z_i| \qquad (81)$$

und damit für t_i unter Berücksichtigung von Gl.(4) und (5)

$$t_i = \frac{I_i}{\Sigma I_i} = \frac{{}^1N_i |z_i| v_i}{\Sigma {}^1N_i |z_i| v_i} = \frac{m_i |z_i| u_i}{\Sigma m_i |z_i| u_i} = \frac{c_i \lambda_i}{\varkappa} \qquad (82)$$

wobei $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit darstellt. Für einen binären Elektrolyten, bei dem $c_i = \Theta c$ ist, geht Gl.(82) über in

$$t_i = \Theta \frac{\lambda_i}{\Lambda} \qquad (83)$$

Diese Beziehung gestattet es, durch kombinierte Leitfähigkeits- und Überführungszahlmessungen die Ionenleitfähigkeiten und damit die Ionenbeweglichkeiten zu berechnen.

3.1.2 DAS KOMPONENTENSYSTEM

Die Hittorf'sche Überführungszahl und die übrigen elektrischen Größen des Hittorf-Systems sind ionenspezifische Größen. Sie können aus den bei der Messung zugänglichen Größen nur im Falle von binären Elektrolyten direkt ermittelt werden. Beim Vorliegen von Komplexbildung, stufenweiser Dissoziation bzw. Ionenassoziation oder Hydrolyse muß der Begriff der Ionenkomponente[22] eingeführt werden. Hierunter versteht man den ionenbildenden Teil eines Elektrolytmoleküls, gleichgültig ob oder in welchem Ausmaß er tatsächlich in der betreffenden Elektrolytlösung vorliegt.
Als einzige Bedingung muß hierbei gewährleistet sein, daß sich sämtliche in dem betreffenden Medium vorliegenden Teilchenarten additiv aus den gewählten Ionenkomponenten aufbauen lassen.
Ferner sollten die Komponenten so gewählt werden, daß sie mit den kleinsten jeweils in Lösung vorkommenden Bausteinen des Elektrolyten identisch sind.

3.1.3 DIE KOMPONENTENÜBERFÜHRUNGSZAHL

Die Komponentenüberführungszahl wird in Analogie zur Hittorf-Überführungszahl definiert als[23]:

$$T_R \equiv \frac{I_R}{I} \qquad (84)$$

Hierbei ist I_R der formale Strom, der von der Komponente R im elektrischen Feld über die definierte hypothetische Ebene transportiert wird.

Um jetzt T_R mit den mikroskopischen Größen verknüpfen zu können, muß von folgenden Überlegungen ausgegangen werden: In Lösung möge die Komponente R in j Teilchenarten vorliegen, davon in Form von i Ionen- und u ungeladenen Teilchenarten. Letztere können in den Solvathüllen der verschiedenen Ionen sowohl in Richtung der Anode als auch der Kathode transportiert werden. In der Zeiteinheit passieren

$$\dot{N}_R = \frac{z_R}{|z_R|} \sum_i \dot{N}_i \, \overset{*}{n}_{R,i} \qquad (85)$$

Komponenteneinheiten die Bezugsebene. Dabei ist $\dot{N}_i$ die Nettozahl der die Komponente R enthaltenen Teilchen der Art i, die die Bezugsebene in der Zeiteinheit überqueren. $\overset{*}{n}_{R,i}$ ist die Anzahl der Mole der Ionenkomponente R pro Mol der Teilchenart i. z_R ist die elektro-

chemische Valenz, die die Komponente besitzen würde, wenn sie ional vorläge. Der Faktor $z_R / |z_R|$ legt die Richtung des Nettotransportes der Komponente R fest; er bewirkt ein positives N_R, wenn der Nettotransport in diejenige Richtung erfolgt, in die R als Ion wandern würde.

Für die formale Komponentenladung Q_R ergibt sich dann:

$$Q_R = |z_R| N_R e_o \tag{86}$$

und damit für den Komponentenstrom:

$$\dot{Q}_R = I_R = |z_R| \dot{N}_R e_o = z_R e_o \sum_i \dot{N} \tilde{n}_{R,i} \tag{87}$$

mit

$$\dot{N}_i = {}^1N_i q v_i = z_R e_o \sum_i \dot{N}_i n_{R,i} \tag{88}$$

und

$$\tilde{n}_{R,i} = \frac{|z_R|}{|z_i|} \tilde{n}_{R,i} \quad , \tag{89}$$

wobei $\tilde{n}_{R,i}$ die Anzahl der Äquivalente der Komponente R pro Äquivalent der Teilchenart i bedeutet, folgt für den Komponentenstrom:

$$I_R = \frac{z_R}{|z_R|} F q \sum_i c_i \tilde{n}_{R,i} v_i \tag{90}$$

Aus den Gl.(84) und (90) ergibt sich dann die Komponentenüberführungszahl zu

$$T_R = \frac{I_R}{I} = \frac{\frac{z_R}{|z_R|} \sum_i c_i \tilde{n}_{R,i} v_i}{\sum_i c_i v_i} \qquad (91)$$

bzw. unter Berücksichtigung von Gl.(5) und (82)

$$T_R = \frac{\frac{z_R}{|z_R|} \sum_i c_i \tilde{n}_{R,i} \lambda_i}{\sum_i c_i \lambda_i} = \frac{\frac{z_R}{|z_R|} \sum_i c_i \tilde{n}_{R,i} \lambda_i}{\varkappa} \qquad (92)$$

3.1.4 DIE KOMPONENTENGESCHWINDIGKEIT

Einen Ausdruck für die Komponentengeschwindigkeit kann man erhalten, wenn man Gl.(90) mit der Äquivalentkonzentration c_R der Komponente R erweitert:

$$I_R = \frac{z_R}{|z_R|} F q c_R \sum_i \frac{c_i}{c_R} \tilde{n}_{R,i} v_i \qquad (93)$$

Wobei $\frac{c_i}{c_R}\tilde{n}_{R,i} = P_{R,i}$ diejenige Wahrscheinlichkeit darstellt, die Komponente R in der i-Form anzutreffen. Der Ausdruck:

$$v_R \equiv \frac{z_R}{|z_R|}\sum_i \frac{c_i}{c_R}\tilde{n}_{R,i}\, v_i = \frac{z_R}{|z_R|}\sum_i P_{R,i}\, v_i \qquad (94)$$

stellt somit einen Mittelwert der Geschwindigkeit der Komponente in den einzelnen i-Formen dar und wird daher als Komponentengeschwindigkeit v_R definiert. Bedenkt man nun, daß die Komponente R in Lösung in Form von i Ionen- und u ungeladenen Teilchenarten auftreten kann, so läßt sich die Komponentengeschwindigkeit v_R in zwei Terme aufspalten: in einen, der die Wanderung der Ionen i beschreibt und einen, der den Transport der ungeladenen Teilchen u in den Solvathüllen der Ionen i berücksichtigt:

$$v_R = \frac{z_R}{|z_R|}\left(\sum_i \frac{c_i}{c_R}\tilde{n}_{R,i}\, v_i\, f_i + \sum_u \frac{c_u}{c_R}\tilde{n}_{R,u} v_u\right) \qquad (95)$$

beziehungsweise

$$v_R = \frac{z_R}{|z_R|}\left(\sum_i P_{R,i}\, v_i\, f_i + \sum_u P_{R,u} v_u\right) \qquad (96)$$

wobei $f_i = \frac{z_i}{|z_i|}$ definiert ist, weil v_i stets positiv ist. c_u bedeutet die Äquivalentkonzentration der ungeladenen Teilchen der Art u, v_u ihre Geschwindigkeit und $\tilde{n}_{R,u}$ die Anzahl der Äquivalente der Komponente R pro Äquivalent der Teilchenart u. Da die Geschwindigkeit der Teilchen u der Mittelwert der Geschwindigkeit der sie transportierenden Ionen i ist, kann man schreiben

$$v_u = \sum_i \frac{c_i}{c_u} \tilde{n}_{u,i} v_{u,i} \frac{z_{u,i}}{|z_{u,i}|} \qquad (97)$$

Damit läßt sich der Transport der ungeladenen Teilchen u wieder auf eine Ionenwanderung zurückführen. In Gl.(97) ist $c_i \tilde{n}_{u,i}$ die Äquivalentkonzentration der ungeladenen Teilchen, die von den Ionen der Art i befördert werden, $z_{u,i}$ die Valenz des betreffenden Zentralions i und $v_{u,i}$ seine Geschwindigkeit. $\frac{c_i}{c_u} \cdot \tilde{n}_{u,i}$ bedeutet die Wahrscheinlichkeit, daß ein ungeladenes Teilchen der Art u in der Solvathülle eines Ions der Art i vorliegt.

Kombiniert man Gl.(95) mit Gl.(97), so ergibt sich für v_R :

$$v_R = \frac{z_R}{|z_R|}\left(\sum_i \frac{c_i}{c_R} \tilde{n}_{R,i} v_i f_i + \sum_i \frac{c_u}{c_R} \tilde{n}_{R,u} \sum_i P_{u,i} v_{u,i} \frac{z_{u,i}}{|z_{u,i}|}\right) \qquad (98)$$

Dividiert man Gl.(98) durch E , so erhält man die Komponentenbeweglichkeit u_R , aus der nach der Beziehung $\lambda_R = F u_R$ die Komponentenleitfähigkeit erhalten wird:

$$\lambda_R = \frac{z_R}{|z_R|}\left(\sum_i P_{R,i}\,\lambda_i f_i + \sum_u P_{R,u} \sum_i P_{R,i}\,\lambda_{u,i} f_{u,i}\right) \qquad (99)$$

$$= \frac{z_R}{|z_R|} \sum_i P_{R,i}\,\lambda_i$$

Durch Kombination von Gl.(99) mit Gl.(92) bekommt man:

$$T_R = \frac{c_R \lambda_R}{\varkappa} \qquad (100)$$

Aus den Gl.(92) und (99) läßt sich die allgemein gültige Beziehung der Komponentenleitfähigkeit für mehrere, in einem Lösungsmittel gelöste Elektrolyte ableiten:

$$\lambda_R = \frac{T_R \varkappa}{c_R} \qquad (101)$$

Für den Sonderfall, daß im Lösungsmittel nur ein Elektrolyt vorliegt, gilt:

$$\lambda_R = \frac{T_R c \Lambda}{c_R} \qquad (102)$$

Kommt dieser Elektrolyt in zwei Komponentenarten vor ($c_R = c$) , so geht die Beziehung (102) über in:

$$\lambda_R = T_R \Lambda \tag{103}$$

3.1.5 DER ÜBERGANG ZUM HITTORF-SYSTEM

Aus dem allgemein gültigen Komponentensystem läßt sich das spezielle Hittorf-System leicht ableiten. Im Falle des Vorliegens nicht assoziierter Elektrolyte können einige Vereinfachungen gemacht werden: So wird $c_R = c_i$, $n_{R,i} = 1$ und $z_R = z_i$. Außerdem wird aus Gl.(99) $\lambda_R = \lambda_i$, da keine ungeladenen Teilchen vorhanden sind. Damit geht Gl.(100) über in:

$$T_R = \frac{c_i \lambda_i}{\varkappa} = t_i \tag{104}$$

Für denSpezialfall eines nur in zwei Ionenarten zerfallenden nicht assoziierten Elektrolyten wird $c_R = c_i = c$ und $\varkappa = c \Lambda$ wobei c die analytische Konzentration ist. Für die Überführungszahl ergibt sich dann:

$$t_i = \frac{\lambda_i}{\Lambda} \tag{105}$$

Liegt ein assoziierter, binärer Elektrolyt vor, so gilt unter Berücksichtigung von Gl.(99) bei Vernachlässigung des Solvathüllentransportes: $c_R = c = \frac{c_i}{\Theta}$ und $\lambda_R = \Theta \lambda_i$. Damit wird Gl.(100) zu:

$$t_i = \frac{\lambda_i c_i}{\varkappa} = \frac{\lambda_i \Theta}{\Lambda} = T_R \qquad (106)$$

3.2 DIE ÜBERFÜHRUNGSZAHLBESTIMMUNG NACH DER METHODE DER GRENZSCHICHTWANDERUNG

Da die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Überführungsmessungen nach der Methode der Grenzschichtwanderung durchgeführt wurden, sei auf die theoretischen Grundlagen dieses Verfahrens kurz eingegangen.

3.2.1 DAS PRINZIP

In einem Rohr mit bekanntem Querschnitt q wandere eine Grenzschicht zwischen zwei Elektrolytlösungen, die eine gemeinsame Anionenkomponente "C" und

zwei Kationenkomponenten A und B enthalten, unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes der Feldstärke $\vec{E}$. Bei Kenntnis der Wanderungsstrecke s_R und der Wanderungszeit t erhält man für die Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht v_{Gr} und damit auch für v_R

$$v_{Gr} = v_R = \dot{s}_R = u_R E \tag{107}$$

Mit Hilfe des Ohm'schen Gesetzes $\frac{I}{q} = i = \varkappa E$ wird aus Gl.(100):

$$T_R = \frac{c_R \lambda_R}{\varkappa} = \frac{c_R \lambda_R E}{i} \tag{108}$$

Diese Gl. geht unter Berücksichtigung von Gl.(107) und der Beziehung $\lambda_R = F \cdot u_R$ über in:

$$T_R = \frac{c_R F v_{Gr} q}{I} \tag{109}$$

Diese Bestimmungsgleichung für T_R enthält nur der Messung direkt zugängliche Größen sowie die Faraday'sche Konstante. Sie gilt jedoch nur für den idealen Fall, bei dem weder die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels noch die durch Elektrodenprozesse bedingten Volumenänderungen auftreten.

3.2.2 DER REALE FALL

Bei einer realen Messung sind in Gl.(109) Korrekturen anzubringen, die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_o$ und auftretende Volumeneffekte ΔV in den Elektrodenräumen durch Elektrodenprozesse und Lösungsmitteltransporte berücksichtigen. Es gilt dann nach Gl.(91): [24]

$$T_R = T_{R_{korr}} = \frac{T_{R_{beob.}}}{\left(1 - \frac{\varkappa_o}{\varkappa_{Lsg.}}\right)} + \Delta v \cdot c \qquad (110)$$

Im Falle von $\Delta V \rightarrow 0$ erhält man daraus die Gl.(111):

$$T_{R_{beob.}} = \frac{T_{R_{korr}} \left(\varkappa_{Lsg} - \varkappa_o\right)}{\varkappa_{Lsg}} \qquad (111)$$

3.2.3 DER SELBSTSTABILISIERUNGSEFFEKT

Voraussetzung für eine Überführungszahlbestimmung mit Hilfe der Methode der "Wandernden Grenzschicht" ist eine bei der Wanderung im elektrischen Feld

gegen die Kräfte der Diffusion und Konvektion scharf bleibende Grenzschicht. Das bedeutet, daß die Komponenten A und B in der Grenzschicht gleich schnell wandern müssen, so daß gilt:

$$v_A = v_B \tag{112}$$

beziehungsweise

$$u_A E_A = u_B E_B \tag{113}$$

Aus der Gl.(112) folgt unter Berücksichtigung der Gl.(109) die Kohlrausch-Bedingung:

$$\frac{T_{R_A}}{T_{R_B}} = \frac{c_A}{c_B} \tag{114}$$

Weiterhin muß für eine stabile Grenzschicht die Beweglichkeit des Indikatorions B kleiner als des vorauswandernden Ions A sein:

$$u_B < u_A \tag{115}$$

Für die im Bereich der Lösungen mit den betreffenden Komponenten herrschende elektrische Feldstärke ergibt sich mit Gl.(5):

$$E_A < E_B \tag{116}$$

Dieser Feldstärkesprung bewirkt, daß z.B. durch Diffusion hinter die Grenzschicht gelangte Ionen, die die Komponente A enthalten, aufgrund der höheren Feldstärke

wieder in den Bereich der vorauswandernden Lösung gebracht werden und umgekehrt.
Ein Maß für die Größe dieses Selbststabilisierungseffektes stellt das Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeiten der Lösungen dar, da nach den Gl.(113) und (5) und dem Ohm'schen Gesetz gilt:

$$\frac{u_A}{u_B} = \frac{\varkappa_A}{\varkappa_B} = \frac{E_B}{E_A} \qquad (117)$$

3.2.4 DIE INDIREKTE „MOVING-BOUNDARY"-METHODE

Bei einer Messung nach dem Verfahren der indirekten "moving-boundary"-Methode wird die Überführungszahl der nachwandernden Komponente bestimmt. Diese (12) Methode muß dann angewendet werden, wenn mit einem „Pfropf" der zu bestimmenden Lösung gearbeitet wird. Da sich auf Grund der Kohlrausch-Bedingung die Konzentration der nachfolgenden Lösung im Laufe des Experimentes neu einstellt, muß diese nach Beendigung des Versuches bestimmt werden. Dazu wird ein definiertes Volumen der Lösung direkt hinter der Grenzschicht abgenommen und analysiert. Aus der auf diese Weise gewonnenen Konzentration der nachwandernden Lösung und der gemessenen Wanderungsgeschwindigkeit kann nach Gl.(109) analog zum direkten moving-boundary-Verfahren die Überführungszahl berechnet werden.

3.3 DIE ÜBERFÜHRUNGSZAHL IN ELEKTROLYTGEMISCHEN

Im Rahmen dieser Arbeit soll eine Grenzschicht nach dem " moving-boundary"-Verfahren zwischen einer salpetersauren Thoriumnitrat- und einer Indikatorlösung erzeugt werden, wobei die H^+-Ionenkonzentration konstant zu halten ist, um eine Hydrolyse auszuschließen. Da Wasserstoffionen mit Sicherheit wesentlich schneller als Thoriumionen wandern, müssen sie die Grenzfläche zwischen Thorium- und Indikatorion überschreiten. Es stellt sich zunächst die Frage, ob sich unter diesen Umständen eine scharfe Phasengrenze zwischen beiden Lösungen ausbilden kann. Weiterhin sind dann natürlich die Konzentrationsverhältnisse an der Grenzschicht von großem Interesse.
Da die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Überführungszahlmessungen in einem Elektrolytgemisch durchgeführt wurden, sei auf die theoretischen Grundlagen dieses Verfahrens kurz eingegangen.

3.3.1 DIE THEORIE VON VAN RYSSELBERGHE UND MAC INNES

Eine Theorie, die die Konzentrationsabhängigkeiten der Überführungszahlen in Elektrolytgemischen beschreibt, wurde von Mac Innes [25,26] und von Van Rysselberghe [27] für wässrige Lösungen von Alkalihalogeniden in Wasser beschrieben.

Betrachtet werden sollen zuerst zwei Reinsysteme, die aus je einem binären, einstufig dissoziierten Elektrolyten I bzw. II bestehen. Unter der Voraussetzung, daß der Solvathüllentransport vernachlässigt wird, lassen sich dann nach den Gl. (105) und (106) für die beiden Elektrolyte I und II in den betreffenden Systemen folgende Gleichungen für die idealen Größen aufstellen: ($T_R = t_i$)

$$\Theta_I \lambda_{I,1} = \Lambda_I T_{I,1} \tag{118}$$

$$\Theta_{II} \lambda_{II,1} = \Lambda_{II} T_{II,1} \tag{119}$$

$$\Theta_I \lambda_{I,2} = \Lambda_I T_{I,2} \tag{120}$$

$$\Theta_{II} \lambda_{II,2} = \Lambda_{II} T_{II,2} \tag{121}$$

$$T_{I,1} + T_{I,2} = 1 \tag{122}$$

$$T_{II,1} + T_{II,2} = 1 \tag{123}$$

Für das Mischungssystem dagegen ergeben sich bei gemeinsamem Anion oder Kation für die Komponentenüberführungszahlen:

$$\tilde{T}_1 + \tilde{T}_2 + \tilde{T}_3 = 1 \tag{124}$$

Die Indizierung mit dem Symbol " ~ " soll hier eine Mischungsgröße kennzeichnen.

3.3.2 DAS "ISOHYDRIC PRINCIPLE"

Man geht von der von Mac Innes aufgestellten Hypothese des sogenannten "isohydric principle" aus. Sie besagt, daß die Dissoziationsgrade beider Salze und die Ionenbeweglichkeiten sowohl im Mischungs- als auch im Reinsystem bei gleicher Gesamt-Konzentration gleich sein sollen. Das bedeutet, daß das Substitutionsprinzip gelten muß:

$$\tilde{\lambda}_1 = \Lambda_{I,1} \quad , \quad \tilde{\lambda}_3 = \Lambda_{I,2} \tag{125}$$

$$\tilde{\lambda}_2 = \Lambda_{II,1} \quad , \quad \tilde{\lambda}_3 = \Lambda_{II,2} \tag{126}$$

Die Erweiterung der Gl.(108) mit c_{ges} ergibt unter den o.a. Voraussetzungen:

$$\tilde{T}_1 = \frac{c_I \Theta_I \lambda_{I,1} c_{ges}}{\varkappa_{ges} c_{ges}} \quad , \tag{127}$$

wobei c_I die analytische Äquivalentkonzentration des Elektrolyten I in der Mischung ist.
Für die Bestimmung von $\varkappa$ hat die Summierung über alle in der Mischung vorhandenen Ionensorten zu erfolgen, so daß anstelle von $\varkappa$, $\varkappa_{ges}$ zu setzen ist. Mit Hilfe von Gl.(59) ergibt sich:

$$\tilde{T}_1 = \frac{\Theta_I \lambda_{I,1} p_I}{\Lambda_{ges}} = \frac{\Theta_I \lambda_{I,1} p_I}{p_I \Theta_I \Lambda_I^e + (1 - p_I) \Theta_{II} \Lambda_{II}^e} \tag{128}$$

Einsetzen von Gl.(118) führt zu:

$$\tilde{T}_1 = \frac{p_I \Lambda_I T_{I,1}}{p_I \Lambda_I - (1 - p_I) \Lambda_{II}} \qquad (129)$$

3.3.3 DAS PRINZIP VON VAN RYSSELBERGHE

Erwartungsgemäß zeigt sich in der Praxis, daß das "isohydric-principle" in vielen Fällen nicht erfüllt ist[28]. Aus diesem Grunde wurden die Voraussetzungen zur Lösung des Problems von van Rysselberghe neu formuliert. Sein Prinzip lautet:
Bei gleicher Teilchenzahl mögen die Ionenbeweglichkeiten in Mischungs- und Reinsystem einander proportional sein, d.h.:

$$\frac{\tilde{\lambda}_1}{\tilde{\lambda}_3} = \frac{\lambda_{I,1}}{\lambda_{I,2}} = \frac{T_{I,1}}{T_{I,2}} \qquad (130)$$

bzw.

$$\frac{\tilde{\lambda}_2}{\tilde{\lambda}_3} = \frac{\lambda_{II,1}}{\lambda_{II,2}} = \frac{T_{II,1}}{T_{II,2}} \qquad (131)$$

Um einen Ausdruck für die Überführungszahl in der Elektro-

lytmischung zu erhalten, müssen jetzt in Gl.(128) die entsprechenden ionalen Mischungsgrößen eingesetzt werden. Unter Verwendung der Gl.(65) , (19) und (128) ergibt sich:

$$\tilde{T}_1 = \frac{\tilde{\Theta}_I\, p_I\, \tilde{\lambda}}{\tilde{\Theta}_I\, p_I(\tilde{\lambda}_1 + \tilde{\lambda}_3) + \tilde{\Theta}_{II}\, p_{II}(\tilde{\lambda}_2 + \tilde{\lambda}_3)} \qquad (132)$$

Mit Hilfe von Gl.(130) ergibt sich unter Erweiterung mit $\tilde{\lambda}_3$:

$$\tilde{T}_1 = \frac{\tilde{\Theta}_I\, p_I\, \tilde{\lambda}_1/\tilde{\lambda}_3}{\tilde{\Theta}_I\, p_I(1 + \tilde{\lambda}_1/\tilde{\lambda}_3) + \tilde{\Theta}_{II}(1 - p_I)(1 + \tilde{\lambda}_2/\tilde{\lambda}_3)} \qquad (133)$$

bzw.

$$\tilde{T}_1 = \frac{\tilde{\Theta}_I\, p_I\, T_{I,1}/T_{I,2}}{\tilde{\Theta}_I\, p_I(1 + T_{I,1}/T_{I,2}) + \tilde{\Theta}_{II}(1 - p_I)(1 + T_{II,1}/T_{II,2})} \qquad (134)$$

Entsprechend Gl.(134) läßt sich ein Ausdruck für $\tilde{T}_2$ ableiten, der dann unter Verwendung von Gl.(134) eine Berechnung von $\tilde{T}_3$ nach Gl.(124) erlaubt. Die Gl.(134) stellt eine Verknüpfung zwischen Rein- und Mischungssystem dar.

4 EXPERIMENTELLE EINZELHEITEN

4.1 BEGRÜNDUNG DER AUSWAHL DES TH-(IV)-SALPETERSÄURE SYSTEMS

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte eine geeignete Apparatur entwickelt werden, die es gestattet, die Überführungszahl des Aktinidenelements Thorium mittels eines geeigneten Indikators zu messen.
Sowohl die dreiwertigen als auch die vierwertigen Aktiniden liegen in Lösungen bis pH = 3 als hydratisierte Kationen vor. Bei höherem pH beginnt die Hydrolyse, die ab pH = 3 zu Komplexverbindungen führt[29,30].
Daher mußten die Messungen stets im sauren Medium durchgeführt werden. Als saures Medium wurde die Salpetersäure gewählt, da diese Säure bis zum heutigen Zeitpunkt in der Praxis der Kernbrennstoffaufarbeitung die größte Anwendung findet. Um den Säureanteil möglichst gering zu halten und eine Hydrolyse auszuschließen, wurde eine 0,01 bzw. 0,001 molare Salpetersäure verwendet, in der das Th-(IV)-Salz gelöst worden war.
Bei Überführungszahlmessungen in verdünnten Säuren tritt, wie sich bereits bei analogen Messungen im Arbeitskreis gezeigt hat[31], die Erscheinung auf, daß während der Messung ständig Wasserstoffionen die Grenzschicht überschreiten. Das hat zur Folge, daß sich bis zur Einstellung einer konstanten Wanderungsgeschwindigkeit die Konzentration aller Ionenarten vor und hinter der Grenzschicht gegenüber derjenigen vor Beginn der Messung ändert.

Beim Erreichen der Konstanz der Wanderungsgeschwindigkeit kann vermutet werden, daß sich die Konzentrationsverhältnisse in der Grenzschicht stabilisiert haben. Die eingestellten Konzentrationen sollten im Anschluß an die Messung vor und hinter der Grenzschicht bestimmt werden, um eventuelle Aussagen über die Vorgänge, die sich an der Grenzschicht abgespielt haben, treffen zu können.

4.2 INDIKATORPROBLEM

Das Problem bei der Bestimmung der Überführungszahl des Th-(IV)-Ions bestand zunächst in der Suche nach einem geeigneten Indikatorion. Es sollte einerseits gefärbt sein, um die Wanderung der Grenzschicht optisch verfolgen zu können, andererseits mußte es eine geeignete Beweglichkeit in Relation zu derjenigen des Meßions besitzen.
Im Gegensatz zur direkten "moving-boundary"-Methode konnten in dem zu untersuchenden System Überführungszahlen mit Hilfe der indirekten Methode bestimmt werden. Als vorauslaufende Lösung wurde Co-(II)-Lösung verwendet.
Um die Entscheidung für eine „fallende " oder „steigende" Grenzschicht treffen zu können, wurden zunächst die Dichtenverhältnisse der Meß- und Indikatorlösung geprüft. Ferner wurde die „ Kohlrausch-Konzentration " für das

Indikatorion in Vorversuchen ermittelt.
Kobaltlösungen haben noch den Vorteil, daß man sie relativ leicht mit dem Nuklid ^{60}Co markieren kann, so daß bei geringeren Konzentrationen die Anwendung des Radioisotopenverfahrens möglich ist[9].

4.3 APPARATIVE EINZELHEITEN

4.3.1 DIE MEßZELLE UND DIE ELEKTRODEN

Abb. 1 zeigt die Ausführung der Apparatur, die es gestattet, Versuche nach dem aufsteigenden Verfahren durchzuführen. Die Meßstrecke besteht aus einem KPG-Rohr mit 4 mm Innendurchmesser. Die Grenzschicht wird am KPG-Schwalbenschwanzhahn S_1 (Innenbohrung 4 mm) erzeugt. Nach Beendigung der Messung wird die gesamte über die gedachte Trennebene am Schwalbenschwanzhahn S_1 gewanderte Lösung abgelassen und die Konzentration des interessierenden Thorium-(IV)-Salzes bestimmt.
Als Elektroden wurden im abgeschlossenen Kathodenraum ein Pt-Draht, der in $Cu(CH_3\text{-}COO)_2$-Pufferlösung tauchte, verwendet. Die Pufferlösung war durch eine Glasmembran mit der Indikatorlösung verbunden. Im offenen Anodenraum diente eine Co-Elektrode als Anode. Die Pt-Elektrode

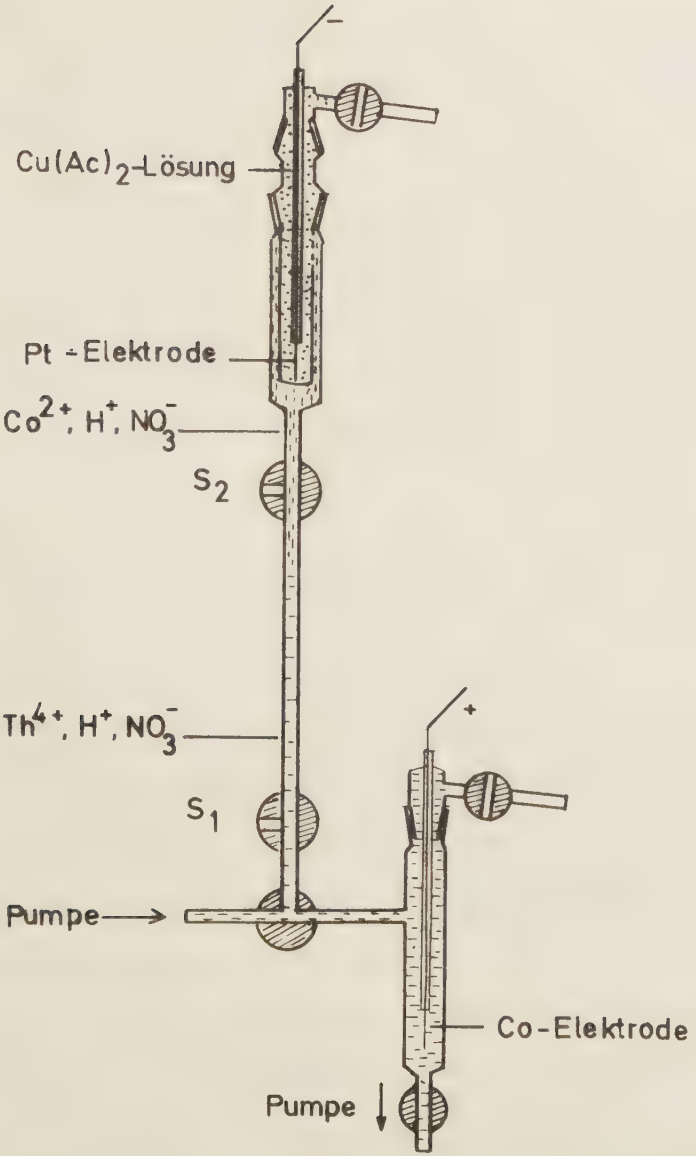

−
Cu(Ac)2-Lösung
Pt - Elektrode
Co2+, H+, NO3−
S2
Th4+, H+, NO3−
S1
+
Pumpe
Co-Elektrode
Pumpe

Abb. 1

bestand aus 1 mm starkem Platindraht, der in einem Glasrohr eingeschmolzen war, das durch eine Schliffkappe nach innen führte. Ein seitlich, oberhalb des Schliffes angesetztes, durch einen Teflonhahn verschließbares Glasrohr ermöglichte die Füllung des Elektrodenraumes. Während der Messung wurde zwecks Konstanthaltung des pH-Wertes die Thoriumnitratlösung durch eine Dosierpumpe (Fa. Watson und Marlow, Falmouth-Cornwall, Typ Delt C) kontinuierlich erneuert. Gleichzeitig wurden die gebildeten Produkte des Elektrodenprozesses an der Co-Anode entfernt.

4.3.2 KONSTANTHALTUNG DER TEMPERATUR

Die Temperaturabhängigkeit der Überführungszahlen liegt in wässrigen Lösungen bei durchschnittlich 5.10^{-4} / ^{o}C (32). Temperaturschwankungen wirken sich aber wegen des Ausdehnungskoeffizienten auf das Volumen in der Meßzelle aus und führen somit zu einer Verschiebung der Grenzschichtlage.

Zur Thermostatisierung wurde ein Luftthermostat benutzt. Es handelte sich dabei um einen ca. 80 X 80 X 120 cm^3 großen Holzkasten. Seine Wandung besteht aus Doppelholzplatten von 1 cm Stärke mit einer dazwischen liegenden 3 cm starken Schaumstoffschicht zur Wärmeisolierung. Lediglich der Boden ist mit einer ca. 0,3 cm starken

Stahlplatte bedekt, die fest genug ist, um die Stative zu tragen. Die Vorderwand des Luftthermostaten besteht aus einer 0,5 cm starken Plexiglasscheibe. Diese gestattet die Beobachtung der Meßzelle auch bei geschlossenem Thermostaten. Aufbau und Füllung der Meßzelle im Thermostaten erfolgten durch die abgenommene Vorderwand. Zur Heizung des Luftthermostaten diente eine Heizspirale aus Cr-Ni-Draht, zur Kühlung eine Spirale aus Kupferrohr mit ca. 20 Windungen (Durchmesser ca. 20 cm; Rohrdurchmesser 1 cm).

Die Cu-Spirale wurde ständig von Wasser der Temperatur (15 $\pm$ 1) ^{o}C durchflossen. Das Wasser wurde von einem Ultrathermostaten (Fa. Colora, Typ NB) und einem Tauchkühler (Fa. Colora, Typ TK 64), die gegeneinander geschaltet worden waren, auf dieser Temperatur gehalten. Die Heizspirale wurde über ein Kontakt-Thermometer (Fa. Colora, Typ DBP Ms 121) ein- und ausgeschaltet.

Im Inneren des Thermostaten wurden zur Luftumwälzung vier Ventilatoren aufgestellt. Zur Kontrolle der Temperatur diente ein auf $\pm$ 0,01 ^{o}C genaues Thermometer. Die Temperatur schwankte an verschiedenen Stellen maximal um $\pm$ 0,05 k.

4.3.3 DER MEßSTROM

Die Überführungszahl ist nach Gl.(109) der geflossenen Ladungsmenge bzw. der Stromstärke umgekehrt proportional.

Zur Erzeugung eines konstanten Stromes diente im vorliegenden Fall ein elektronisch stabilisierter Stromkonstanthalter der (Fa. Hewlett Packard Typ 6186 B). Die relativen Schwankungen des Stromes betrugen etwa ± 0,1 %.

Die exakte Messung des Stromes erfolgte mit einem Mikroamperemeter (Fa. Marek, Bremen, Typ DX 1). Dieses Gerät besitzt ein eingebautes stabilisiertes Referenzelement und Präzisionsdekaden, wodurch eine Messung mit unterdrücktem Nullpunkt möglich ist. Es läßt sich so eine Genauigkeit von ca. ± 0,05 % erreichen.

Da die Spannung bei keiner Messung mehr als 100 V betrug, konnten Kriechströme vernachlässigt werden.

Die zur Berechnung der geflossenen Ladungsmenge benötigte Zeit wurde mit Hilfe einer elektrischen Uhr (Ablesegenauigkeit ± 0,01 min) gemessen.

Bei jeder Konzentration wurden mindestens zwei Messungen mit verschiedener Stromstärke ± 10 % durchgeführt, um die Unabhängigkeit der Beweglichkeit von der Stromstärke zu überprüfen.

4.4 HERSTELLUNG DER LÖSUNGEN

Als Ausgangssubstanz für die Herstellung der Lösungen dienten $Th(NO_3)_4 \cdot 5\ H_2O$ p.a. und $Co(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ (Fa. Merck, Darmstadt).

Die Lösungsherstellung geschah durch Wägung. Als Waage wurde eine Mikrowaage (Fa. Satorius, Berlin-Göttingen; Genauigkeit: $\pm$ 5.10^{-6}) benutzt.
Sämtliche Wägungen wurden mit einer Luftauftriebskorrektur (33) versehen. Die Einwaagen wurden in einen geeichten Meßkolben gegeben und mit 0,01 bzw. 0,001 m HNO_3 aufgefüllt.
Die Wasserstoffionenkonzentration der Salpetersäure war einmal mit Hilfe einer Glaselektrode (Fa. Schott und Gen., Einstabmeßkette Typ N 61) und einem Präzisions-pH-Meter (Fa. Knick, Berlin, Typ 350, Genauigkeit; pH = $\pm$ 0,01) und zum anderen durch Titration bestimmt worden.
Bei den Aktivsubstanzen handelt es sich um wässrige $^{60}CoCl_2$ Lösungen (Fa. Buchler, Braunschweig). Mit diesen Aktivlösungen wurde die radioaktiv markierte Meßlösung hergestellt. Dazu wurde ein Teil der gelieferten fast trägerfreien Aktivlösung im Trockenschrank bei 70 °C zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit 50 ml der jeweiligen inaktiven Co-Lösung bekannter Konzentration aufgenommen. Die so erhaltenen Lösungen besaßen eine spezifische Aktivität von ca. 1-3 μCi/ml.

4.5 MESSUNG DER WANDERUNGSGESCHWINDIGKEIT DER GRENZSCHICHT

Die gute Sichtbarkeit der Grenzschicht zwischen der rosarot gefärbten $Co(NO_3)_2$-Lösung und der farblosen

$Th(NO_3)_4$-Lösung gestattet, ihre Lage bei höheren Konzentrationen optisch zu bestimmen.

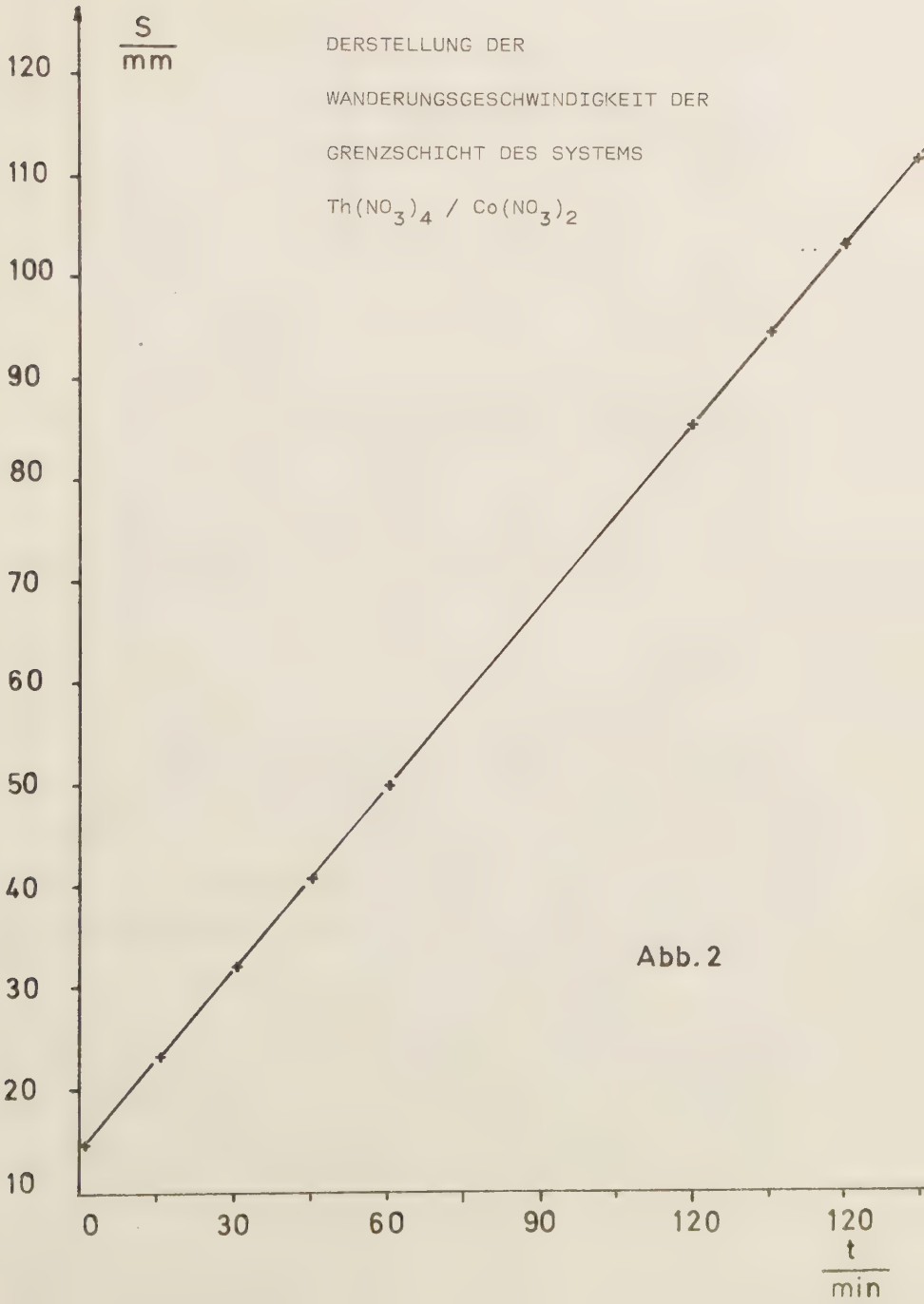
Die Beobachtung der Verschiebung der Grenzschicht erfolgte mit Hilfe eines Vertikalmeßmikroskops (Fa. Fuess, Berlin). Dieses besitzt ein Okular mit Fadenkreuz, das so genau wie möglich auf die Grenzschicht eingestellt wurde. Die Einstellgenauigkeit an diesem Meßmikroskop beträgt $\pm$ 2.1o^{-4} cm. Die Grenzschicht wurde dabei kurzfristig von dem fokussierten Strahl einer Taschenlampe erhellt. Ein Streifen weißen Papiers, eng hinter das Meßrohr geheftet, erleichterte die Ablesung.

Die Messung der zur Ermittlung der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht benötigten Zeit erfolgte mit Hilfe einer elektrischen Uhr (Fa. Frieseke und Höpfner, Erlangen-Bruck, Typ FH 49 a; Ablesegenauigkeit: $\pm$ 0,01 min).

Die Lage der Grenzschicht und die dazugehörige Zeit wurden alle 15 min bestimmt. Außerdem wurde bei jeder Messung die entsprechende Stromstärke notiert.

Zur Bestimmung der Verschiebungsgeschwindigkeit aus den Meßdaten wird der Weg " S " gegen die dazugehörige Zeit " t " graphisch aufgetragen. Aus dem Anstieg der so erhaltenen Geraden läßt sich die Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht berechnen.

In Tab. 1, 2 und Abb. 2 ist eine solche Messung als Beispiel wiedergegeben.



DERSTELLUNG DER

WANDERUNGSGESCHWINDIGKEIT DER

GRENZSCHICHT DES SYSTEMS

$Th(NO_3)_4$ / $Co(NO_3)_2$

Abb. 2

Tabelle 1

s / cm	t / min	I / m A
2,48	0	6,602
3,35	15	
4,22	30	
5,o9	45	6,601
5,96	60	
9,58	120	6,6o2
1o,44	135	
11,31	150	
12,18	165	6,602
13,07	180	6,602

Mit Hilfe der Gl.(109) wurden die Überführungszahlen berechnet. Tab. 2 enthält die Ergebnisse dieser Messungen.

Tabelle 2

$c_{Th(NO_3)_4}$ / val/l	$c_{Co(NO_3)_2}$ / val/l	c_{HNO_3} / val/l	I / m A	$v_R \cdot 10^4$ / cm,s^{-1}	T_R
0,2211	0,2200	0,01o5	6,602	9,847	0,4191
0,2211	0,2200	0,0105	6,020	8,986	0,4192
0,2211	0,2200	0,0105	6,057	9,045	0,4191
0,2211	0,2200	0,0105	6,058	9,045	0,4192
0,2211	0,2200	0,0105	4,199	6,268	0,4192
0,2211	0,2200	0,0105	4,597	6,865	0,4192

Temperatur: $(25 \pm 0{,}05)\,^{o}C$ F = 96486,8 C

Mittlere Fehler der Einzelbestimmung $\Delta_{rel} = 0{,}1\ \%$

4.6 BESTIMMUNG DER SICH IM LAUFE EINER MESSUNG EINSTELLENDEN KONZENTRATION

Bei dem hier angewandten Verfahren der analytischen "moving-boundary"-Methode bleibt die Zusammensetzung nicht erhalten. Bedingt durch das 'Nachlaufen' der zu untersuchenden Lösung stellt sich die Konzentration der $Th(NO_3)_4$-Lösung auf Grund der Kohlrausch Bedingung neu ein.

Um die sich neu einstellende Zusammensetzung vor und hinter der Grenzschicht analytisch zu bestimmen, wurden mit der in Abb. 1a skizzierten Apparatur Vorversuche durchgeführt.

Die eigentliche Meßstrecke liegt bei dieser Apparatur zwischen den 4 mm KPG-Schwalbenschwanzhähnen S_2 und S_3. Sie besteht aus einem KPG-Rohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm.

Die Erzeugung der Grenzschicht erfolgte am Hahn S_1. Die Meßzelle ist, genau wie die bei Abb. 1 beschriebene, für Messungen nach dem steigenden Verfahren konstruiert.

Im Raum zwischen den Hähnen S_1 und S_2 soll sich die eventuell auftretende Konzentrationsänderung ausbilden. Nachdem die wandernde Grenzschicht den Hahn S_2 erreicht hat, werden die Hähne S_1, S_2 und S_3 geschlossen. Nun können die einzelnen Volumina der Meß- sowie der Indikatorlösung aus den betreffenden Räumen zur Untersuchung entnommen werden. Die Messung der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht erfolgt im KPG-Rohr zwischen den Hähnen

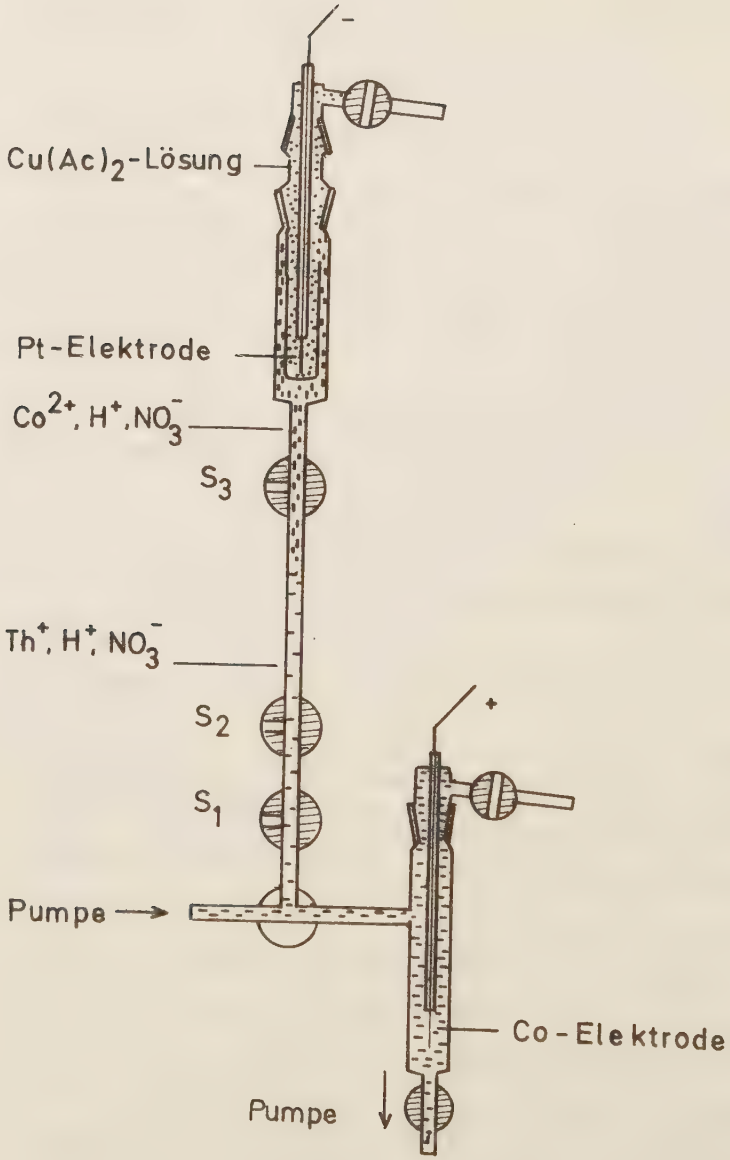

-
Cu(Ac)$_2$-Lösung
Pt-Elektrode
Co^{2+}, H^+, NO_3^-
S_3
Th^+, H^+, NO_3^-
S_2
S_1
Pumpe
+
Co-Elektrode
Pumpe

Abb. 1a

S_2 und S_3.

Die Anordnung der Elektroden sowie die anderen Gegebenheiten der Messung stimmen mit dem unter Kap. 4.3.1 ausgeführten Darlegungen überein.

Wie aus Kap. 4.4 hervorgeht, befanden sich folgende Ionen in den entnommenen, zu untersuchenden Lösungen:

Kationen: Th^{4+} , Co^{2+} , H^+

Anionen : NO_3^- ,

Die Bestimmung der an der Grenzschicht vorhandenen Konzentrationen von Th^{4+} und Co^{2+} erfolgte komplexometrisch mit einer frisch bereiteten EDTA-Lösung. Die Konzentration der EDTA- Lösung war c=0,1 mol/l $\pm$ 0,05 %.

Zu Kontrollzwecken wurden die Konzentrationen der Ausgangslösungen ebenfalls durch Komplexometrische Titration bestimmt.

Außerdem wurden sowohl die Ausgangslösungen wie auch die einzelnen Lösungen an der Grenzschicht einer Leitfähigkeitsmessung unterzogen. Wegen des geringen zur Verfügung stehenden Volumens zur Leitwertbestimmung mußten besonders klein dimensionierte Meßzellen verwendet werden. Die Wahl fiel auf Pipettenmeßzellen (Fa. Metrohm Typ EA 660) Abb. 3 . Diese haben ein ungefähres Maßvolumen von 1,5 ml bei einer Zellkonstanten von C = (11,64 $\pm$ 0,01) cm^{-1}.

Die Zelle ist in einem thermostatisierbaren Mantel eingebaut worden. Die Thermostatisierung erfolgt mit Wasser über einen Ultrathermostaten. Die Messungen wurden bei (25,00 $\pm$ 0,05)°C durchgeführt.

PIPETTENMEßZELLE

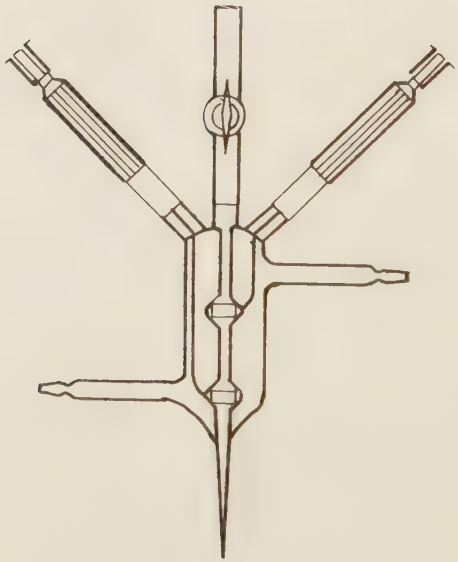


Abb. 3

Als Elektroden finden platinierte Platinbleche Verwendung. Eine Konzentrationsänderung vor und hinter der Grenzschicht konnte nicht festgestellt werden.
In Tab. 3 sind sämtliche Daten der Messungen aufgeführt. Die gefundenen Ergebnisse stimmten innerhalb der Fehlergrenze der angewendeten Bestimmungsmethoden überein.

Tabelle 3

Ausgangslösung			Lösung an der Grenzschicht		
$c_{Th(NO_3)_4}$ val/l	pH	G ms	$c_{Th(NO_3)_4}$ val/l	pH	G ms
0,2211	1,980	1,678	0,2202	1,981	1,678
0,2211	1,980	1,677	0,2210	1,979	1,677
0,2211	1,979	1,679	0,2220	1,980	1,678
0,2211	1,981	1,677	0,2200	1,980	1,677
0,2211	1,980	1,678	0,2210	1,979	1,676
0,2211	1,980	1,677	0,2206	1,982	1,676

Mittlere Fehler der Einzelbestimmung beträgt: $\Delta_{rel} \pm 0{,}1$ %.
Die durchgeführten Vorversuche und ihre positiven Ergebnisse gewährleisteten, daß sich in der über die gedachte Trennebene gewanderten Lösung kein nennenswerter Konzentrationsgradient ausbildet, so daß jetzt die Überführungsmessungen nach dem Radioisotopenverfahren durchgeführt werden konnten.

4.7 DIE GRENZSCHICHTLOKALISIERUNG NACH DEM RADIOISOTOPENVERFAHREN

4.7.1 FÜLLUNG DER ELEKTROLYTZELLE

Die in Abb. 4 skizzierte Apparatur erlaubt die Messung von Überführungszahlen mit einer aktiven Lösung, z.B. ^{60}Co-Lösung.
Die eigentliche Meßstrecke liegt bei dieser Apparatur zwischen den Hähnen S_2 und S_3.
Die Anordnung der Elektroden sowie die anderen Gegebenheiten der Messung stimmen mit den unter Kap. 4.3.1 getroffenen Ausführungen überein.
Die Grenzschicht wurde durch Überschichten der entsprechenden Lösungen am Hahn S_1 erzeugt. Im Raum zwischen den Hähnen S_1 und S_2 befindet sich dann die Meßlösung, im vorliegenden Fall ^{60}Co-Lösung. Die radioaktiv markierten Lösungen wurden nach dem in Kap. 4.4. beschriebenen Verfahren hergestellt.

4.7.2 DAS RADIOISOTOPENVERFAHREN

Unterschreitet man bei den Messungen eine Konzentrationsgrenze (im vorliegenden Fall $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l), versagt das optische Meßverfahren, weil die Grenzschicht

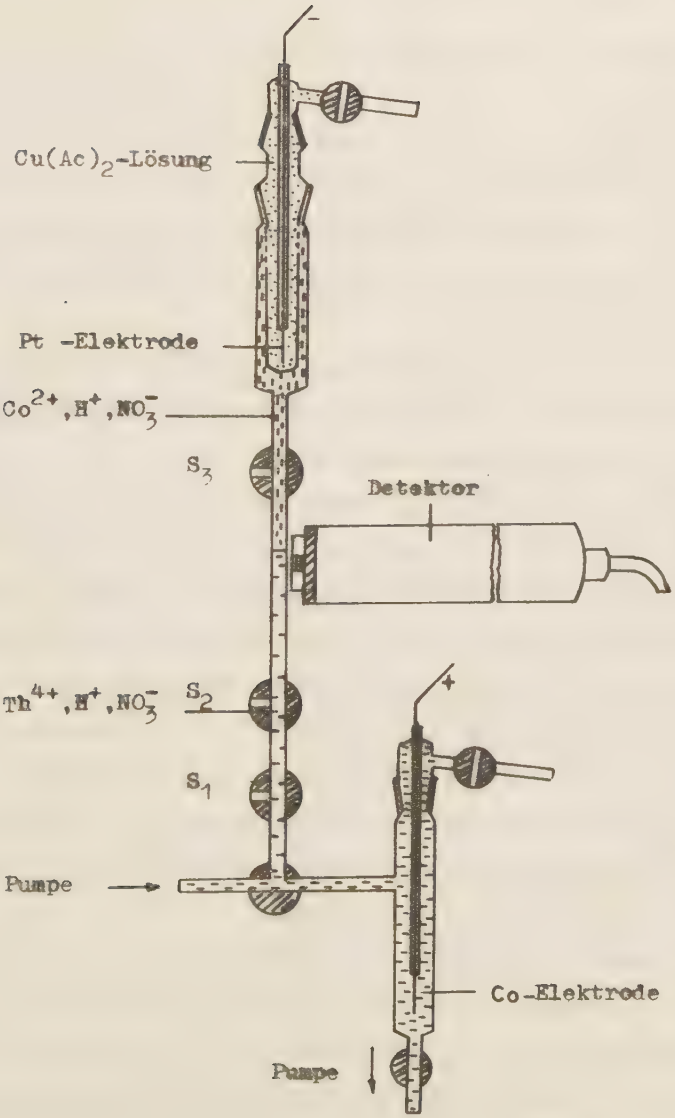

Cu(Ac)$_2$-Lösung
Pt -Elektrode
Co^{2+}, H^+, NO_3^-
S_3
Detektor
Th^{4+}, H^+, NO_3^-
S_2
S_1
Pumpe
Co-Elektrode
Pumpe

Abb. 4

dann nicht mehr entsprechend der geschilderten Weise zu lokalisieren ist.

In solchen Fällen ist die sehr empfindliche radioaktive Indikation hervorragend geeignet. Mit dem ^{60}Co steht ein Radionuklid zur Verfügung, das wegen seiner Strahlungseigenschaften für den vorliegenden Zweck ausgezeichnet geeignet ist. Seine Halbwertszeit ist so groß, daß sich die Strahlungsintensität während eines Versuches praktisch nicht ändert.

Die dazu notwendige Strahlungsmeßapparatur besteht aus einem Detektor, einem digital anzeigenden Strahlungsmeßgerät und einem Registriergerät.

Als Detektor der ^{60}Co-γ-Strahlung diente ein Szintillationszähler (Fa. Frieseke und Hoepfner, Erlangen-Bruck, Typ FH 304) mit einem quaderförmigen NaJ-Kristall, dessen Breite 25 mm, dessen Höhe 8 und dessen Stärke 2 mm betragen. Ein Kristall dieser Geometrie besitzt gute Ausblendqualitäten für γ-Strahlen[11]. Der Detektor wurde mit einer Arbeitsspannung von 850 V betrieben. Er ist durch eine Halterung an einer senkrecht ausgerichteten Spindel befestigt und kann über eine Entfernung von 200 mm vertikal bewegt werden.

Ein digital anzeigendes Strahlungsmeßgerät (Fa. Frieseke und Hoepfner 49 a) überträgt die Zählimpulse über ein Steuergerät auf einen Digital-Drucker (Fa. Kienzle, Typ D 11/E), der Impulszahl und Zähldauer fortlaufend ausdruckt. Zwischen dem Zeitpunkt des Ausdruckens am Ende einer Zählperiode und dem Beginn der nächsten vergeht eine kurze

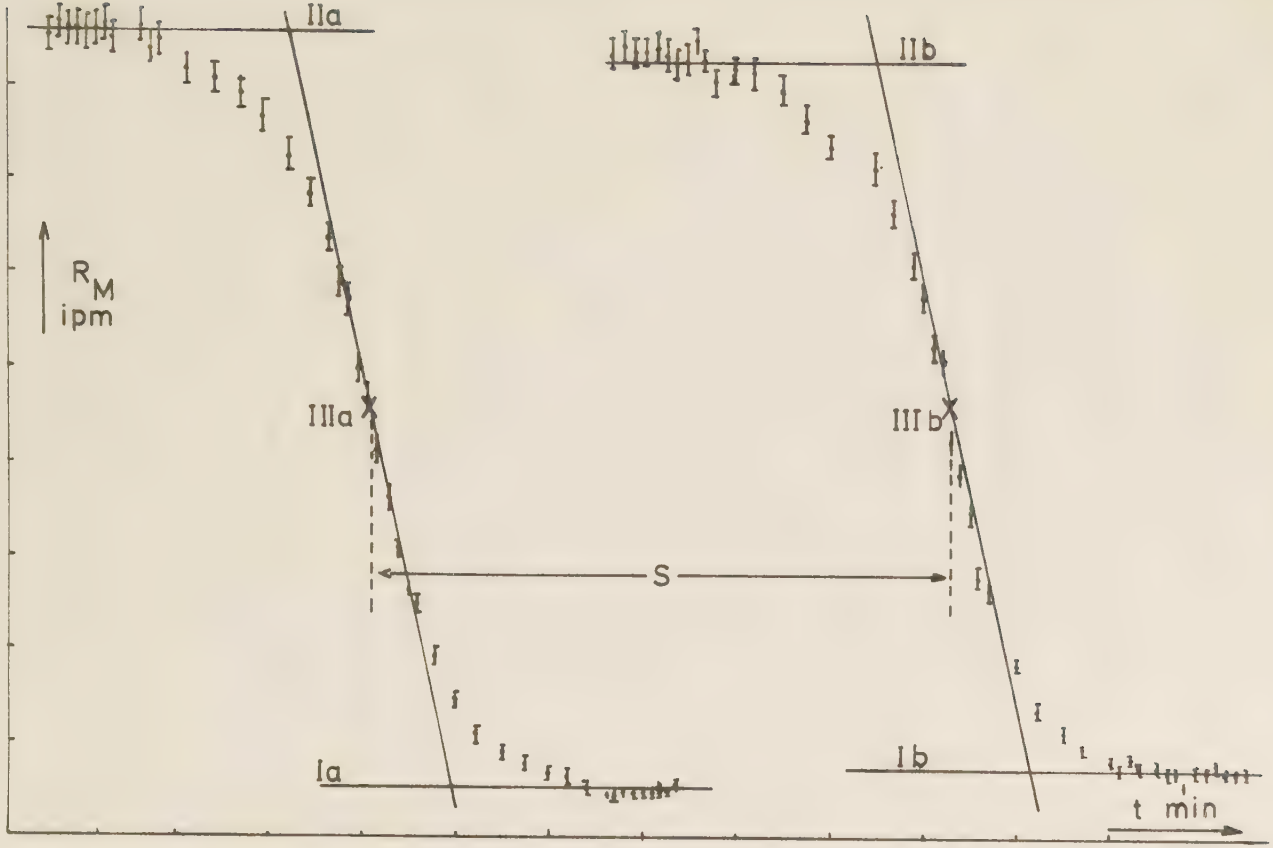


Abb. 5 Zeitlicher Verlauf des Grenzschichtdurchganges

Schaltzeit, die annähernd konstant ist (t_s= 2,66 sec) und bei der Ermittlung der Gesamtzeit in Rechnung zu setzen ist.

Nähert sich die Grenzschicht $^{60}Co^{2+}$/ Th^{4+} dem Detektor, so nimmt die Zählrate von einem Ausgangswert erst allmählich und schließlich beim Passieren des Detektors sprunghaft ab, bis sie wieder einen konstanten Wert erreicht. Trägt man die Zählrate gegen die Zeit graphisch auf, so hat die erhaltene Kurve die Form einer Funktion dritten Grades mit einem Wendepunkt. Der Wendepunkt markiert dabei den Grenzschichtdurchgang.

Mittels der Spindel kann der Detektor um die Strecke l in eine andere Position gebracht werden, so daß ein zweiter Durchgang registriert werden kann. Abb. 5

Aus diesem Abstand der Detektorpositionen und der Wanderungszeit t, die man aus dem Abstand s zwischen den Wendepunkten ermittelt, läßt sich die Wanderungsgeschwindigkeit v_{Gr} der Grenzschicht berechnen, wenn sich die Strahlungsintensität während eines Grenzschichtdurchgangs nicht ändert. Eine solche Änderung würde die Lage der Wendepunkte durch Verzerrung der Sprungkurven verschieben.

Die Wanderungszeit t erhält man leicht aus der Anzahl der zwischen den Wendepunkten liegenden Druckvorgänge, multipliziert mit der Zähldauer t_z, vermehrt um den zeitlichen Betrag von n Schaltzeiten des Druckers, d.h. $n.t_s$.

Der Wendepunkt der Kurve wird nach einem graphischen Auswertungsverfahren ermittelt[11].

4.8 STRAHLENSCHUTZMAßNAHMEN

Für die Überführungsmessungen wurde in dieser Arbeit das Nuklid ^{60}Co benutzt. Die maximale Aktivität der verwendeten Strahler betrug ca. 10 mCi. Die Herstellung der radioaktiven Meßlösungen, die eine spezifische Aktivität von 1 - 3 μCi hatten, wurde hinter einer Abschirmung, bestehend aus 2 cm Plexiglas und 5 cm Blei, durchgeführt. Diese Abschirmung ist für die γ-Strahler notwendig, wie die nachfolgende Berechnung zeigt.

Die Dosisleistung DL_o ohne Abschirmung kann nach der Beziehung:

$$DL_o = K_\gamma \frac{A}{r^2}$$

berechnet werden. Für die γ-Strahlung des ^{60}Co beträgt in einem Abstand r = 10 cm von der Strahlungsquelle bei einer Dosisleistungskonstante K_γ = 13,3 R cm^2 h^{-1} m Ci^{-1} (34) und einer Aktivität von A = 10 mCi die Dosisleistung DL_o = 1,35 . 10^3 m R h^{-1}. Da die maximal zulässige Dosis 2,5 m R h^{-1} beträgt, sind Abschirmungsmaßnahmen erforderlich.

Für die Dosisleistung DL hinter der Abschirmung gilt:

$$DL = DL_o \, e^{-\mu d} \, . \, B_{(d,E)}$$

Mit dem Aufbaufaktor B = 2,0, dem Massenschwächungskoeffizienten μ = 0,058 cm^2 g^{-1} und dem Flächengewicht für Blei d_{Pb} = 57 g cm^{-2} ergibt sich die Berechnung:

$$DL = 99 \text{ mR } h^{-1}$$

Das ist die Dosisleistung in 10 cm Entfernung von der Strahlungsquelle. Die tatsächliche Entfernung betrug jedoch ca. 1 m, und die empfangene Dosisleistung reduziert sich dann auf 0,99 mR h^{-1}, also ein Drittel der maximal zulässigen Dosis. Demnach waren die Abschirmmaßnahmen voll ausreichend.

Für die Hände ist die maximal zulässige Strahlenbelastung um den Faktor 12 größer, so daß ihre Verweildauer bei 1350 mR h^{-1} in 10 cm Abstand von der Strahlenquelle 18 min betragen dürfte.

Bei den Abfülloperationen waren die Hände aber höchstens 5 min dieser Strahlenbelastung ausgesetzt.

5. EXPERIMENTELLE EINZELHEITEN DER LEITFÄHIGKEITSMEßAPPARATUR

Zur Bestimmung der Leitfähigkeiten der Elektrolytlösungen wurden folgende Apparaturen benötigt:

1. Geeignete Meßzellen
2. Eine selbstabgleichende Meßbrücke
3. Ein Thermostat

5.1 DIE MEßZELLEN

Als Meßzellen wurden die von Jones und Bollinger[35] vorgeschlagenen, im Arbeitskreis bisher stets verwendeten Zellen verwendet. Abb. 6

5.1.1 EICHUNG DER MEßZELLEN

Die Leitfähigkeitsmeßzellen wurden mit einer 0,01 d KCL-Standardlösung nach Jones und Prendergast[36] geeicht. Diese Lösung besitzt bei (25,000 ± 0,005)°C eine spezifische Leitfähigkeit von $1{,}4087 \cdot 10^{-3}\ cm^{-1}\ \Omega^{-1}$ [37].

Herstellung der Eichlösung:

Auf einer Mikrowaage (Fa. Satorius, Berlin-Göttingen, Genauigkeit ± $5 \cdot 10^{-6}$ g) wurden 0,745263 g bis zur Gewichtskonstanz bei 120°C getrocknetes KCL (KCL suprapur, Fa. Merck, Darmstadt) absolut eingewogen, dann in einem 1000 ml Meßkolben mit luftgesättigtem, tridestillierten

JONES - ZELLE

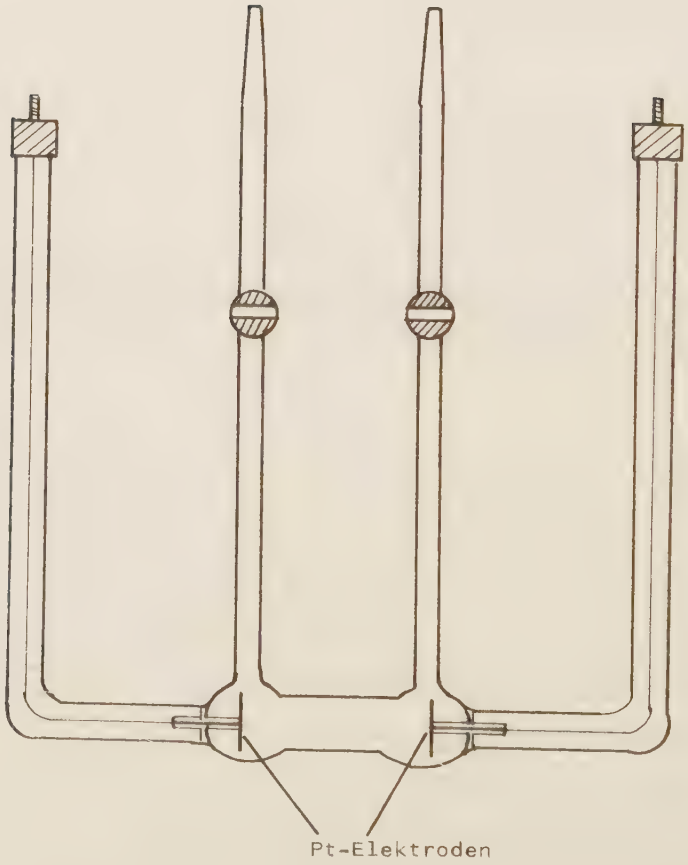


Abb. 6

Leitfähigkeitswasser zu 1000,000 g (abs.) Lösung aufgefüllt. Diese Wägung erfolgte auf einer ungedämpften Analysenwaage (Fa. Satorius, Belastbarkeit 2000 g, Genauigkeit ± 0,005 g).
Weiterhin war es zur Zelleichung notwendig, die Eigenleitfähigkeit des verwendeten Leitfähigkeitswassers mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. In den benutzten Zellen wurde daher im Verlaufe mehrerer Tage die Leitfähigkeit des Wassers gemessen, bis die Werte auf ± 5 % konstant waren. Eine größere Genauigkeit war in diesem Fall nicht erforderlich, da es sich hierbei nur um eine Korrekturgröße handelt.

5.1.2 DIE MEßBRÜCKE

Zur Messung der Leitwerte wurde eine digitale, selbstabgleichende Präzisionsmeßbrücke (Fa. Wayne-Kerr, Typ B 331 MK II) mit einer Meßfrequenz von 1592 s^{-1} und einer Genauigkeit von 0,1 % verwendet. Weitere Angaben über die benutzte Meßbrücke befinden sich in der Lit.[38].

5.1.3 DER THERMOSTAT

Da die Leitfähigkeit stark temperaturabhängig ist (≈ 1 % /°C), mußten die Messungen in einem geeigneten

Thermostaten durchgeführt werden. Dieser besteht aus einem doppelwandigen, mit Styropor isolierten Gefäß (Innenabmessungen: 50 cm X 50 cm X 50 cm), das zur Einsicht in das Innere eine 0,5 cm starke Frontscheibe aus Plexiglas besitzt. Als Thermostatflüssigkeit wird nach Jones[39] Paraffinöl (Fa. Merck, Darmstadt, Paraffin dünnflüssig, η = 65 p) verwendet. Die Thermostatisierung erfolgt über eine Kupferrohrspirale, durch die ein angeschlossener Umlaufthermostat (Fa. Colora, Typ Ultrathermostat NB-DS 820, Temperaturkonstanz $\pm$ 0,01°C) ständig Wasser pumpt. Um von Temperaturschwankungen des Stadtwassers unabhängig zu sein, wird der Umlaufthermostat mit einem Tauchkühler (Fa. Colora, Typ TK 64) gekoppelt. Ein kräftiger Rührer bewegt stets das Paraffin, um innerhalb des Bades den Temperaturgradienten möglichst klein zu halten. Am Meßort konnte die Temperatur mittels eines geeichten 1/1000 °C-Thermometers (Fa. Richter und Wiese, Berlin, mit Eichschein) zu (25,000 $\pm$ 0,005)° C bestimmt werden.

5.2 HERSTELLUNG DER MEßLÖSUNGEN

Als Ausgangssubstanz für die Herstellung der Stammlösungen für die Leitfähigkeitsmessungen wurde $Th(NO_3)_4 \cdot 5\ H_2O$ p.a. (Fa. Merck, Darmstadt) und $Th(CLO_4)_4$ verwendet.

5.2.1 DARSTELLUNG VON $Th(CLO_4)_4$

Thoriumperchlorat wird nach folgendem Verfahren dargestellt[40]:

Als Ausgangssubstanz zur Darstellung von $Th(CLO_4)_4$ dient $Th(NO_3)_4 \cdot 5\ H_2O$ p.a. (Fa. Merck, Darmstadt). Die erforderliche Reinigung wird nach einer Vorschrift von A. C. Neish [41] durch Fällung als Peroxidhydrat durchgeführt. Dieses Verfahren ist für den speziellen Fall der Verwendung der Lösungen für die Leitfähigkeitsmessungen besonders geeignet, da eine Fällung und Reinigung ohne jeden Fremdionenzusatz erfolgen kann und außerdem ein großer Teil des NO_3^--Restes als HNO_3 in der Mutterlauge verbleibt.

Zur Herstellung der Substanz werden etwa 100 g Thoriumnitrat in zwei Liter aqua. dest. gelöst. Nach Zugabe von 30 %. H_2O_2 erstarrt die Lösung nach kurzer Zeit zu einer opaleszierenden gelatinösen Masse. Nach Erhitzen zum Sieden trennt sich das Gel in einen flockigen, voluminösen Niederschlag und überstehende Mutterlauge. Nach ca. sechsmaligem Waschen mit anschließendem Dekantieren wird der Niederschlag abfiltriert, mehrmals wiederholt gewaschen und durch Kochen in $HCLO_4$ p. a. gelöst. Nach Abdampfen der überschüssigen Säure wird die Operation wiederholt. Die erhaltene saure Lösung wird mehrmals auf Sandbad mit überschüssiger 70 %-iger Perchlorsäure zur Vertreibung der letzten Reste NO_3^- eingedampft. Der Niederschlag ist dreimal aus 2 %-iger Perchlorsäure umzukristallisieren.

5.2.2 HERSTELLUNG DER LÖSUNGEN

Die absolut abgewogene Menge Thoriumnitrat bzw. Thoriumperchlorat wurde in einen, bei (25,00 ± 0,02) °C mit einer Genauigkeit von ± 0,001 %, mit ausgekochtem tridestillierten Wasser nachgeeichten 1000 ml Meßkolben gebracht.

Nach eintägiger Temperierung wurde bis zur Eichmarke mit einer 0,001 molaren Salpetersäure bzw. verdünnten Perchlorsäure aufgefüllt.

Die Herstellung der Lösungen im Konzentrationsbereich $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ - $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ erfolgte durch Verdünnen der betreffenden Stammlösungen mit einer 0,001 molaren Salpetersäure bzw. einer verdünnten Perchlorsäure, wobei eine nachgeeichte Kolbenbürette (Fa. Metrohm, Typ E 274) angewendet wurde.

5.2.3 DIE KONZENTRATIONSBESTIMMUNG DES THORIUMNITRATS BZW. DER SALPETERSÄURE

Die Konzentrationen der Stammlösungen und der 0,001 m Salpetersäure bzw. der verdünnten Perchlorsäure wurden nach folgenden analytischen Bestimmungsverfahren ermittelt:

1. Die Thoriumnitratlösungen, die etwa 100 mg Th^{4+} enthalten, werden jeweils mit einer frisch bereiteten EDTA-Lösung unter Verwendung von Brenzcatechinviolett als Indikator titriert (42).

1a. Thorium wird gravimetrisch bestimmt, indem das Thorium mit Oxalsäure als Oxalat gefällt und zu Thoriumoxid verglüht wird.

2. Die Nitratkonzentration der 0,001 molaren Salpetersäure bzw. der verdünnten Perchlorsäure wird einerseits durch direkte Titration mit einer 0,1 n Natronlauge, andererseits durch pH-Bestimmung mit einem pH-Meter (Fa. Knick, Berlin, Typ 350) unter Verwendung einer Einstabmeßkette (Fa. Schott, und Gen, Mainz Typ N 61) ermittelt.

Da die Wasserstoffionenkonzentration der verwendeten Meßlösungen im Bereich

$$3 \geq pH \geq 2$$

liegen sollen, erfolgt die Eichung der Einstabmeßkette mit zwei Pufferlösungen (Fa. Merck, Darmstadt), deren pH-Werte diesen Bereich nach oben und unten begrenzten.

1. Pufferlösung $pH_1 = 2{,}00 \pm 0{,}02$
2. Pufferlösung $pH_2 = 3{,}00 \pm 0{,}02$

5.2.4 DIE KONZENTRATIONSBESTIMMUNG DES THORIUMNITRATS BZW. DER SALPETERSÄURE IN DER MISCHUNG

Über die Bestimmung der freien Säure in Thorium(IV)-haltigen Lösungen liegen weit weniger Publika-

tionen vor, was auf die starke Hydrolyseneigung der Thorium-(IV)-Ionen zurückzuführen ist[29]. Diese Tatsache kompliziert die acidimetrische Titration.

Für die Bestimmung der freien Säure in Lösungen, die Thoriumionen enthalten, wird die Verwendung von Kaliumoxalat als Komplexbildner vorgeschlagen[43,44].

Infolge der aufgezeigten Unmöglichkeiten der Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in Thorium-haltigen Lösungen mittels einer Einstabmeßkette und der acidimetrischen Titration, wurde ein Verfahren gesucht, das in einfacher Weise mit ausreichender Genauigkeit die Ermittelung der Wasserstoffionenkonzentration zuläßt.

Da die Thoriumkonzentration mit hinreichender Genauigkeit bestimmt worden war, konnte die Wasserstoffionenkonzentration nach Bestimmung der Gesamtnitratkonzentration mittels der Beziehung:

$$c_{H^+} = c_{NO_3^-} - c_{Th(NO_3)_4}$$

berechnet werden.

Als analytisches Bestimmungsverfahren bot sich wegen der Abwesenheit störender Anionen die Fällung des Nitrats mit Nitron an.

5.2.5 GRAVIMETRISCHE BESTIMMUNG DES NITRATS MIT NITRON[45]

Das Nitron stellt ein großes organisches Kation

dar, das mit verschiedenen, wenig hydratisierten einwertigen Anionen relativ schwerlösliche, gut kristallisierende Salze bildet. Es ist daher zur Fällung in einem Anionengemisch wenig geeignet, bietet aber große Vorteile bei der Gehaltsbestimmung reiner Nitratlösungen.
Da die Löslichkeit des Nitronnitrats auch bei 0 °C in Wasser noch merklich ist, muß auch hier mit einem Überschuß an Fällungsmittel - im vorliegenden Fall Nitronacetatlösung - und bei möglichst niedriger Temperatur während der Filtration gearbeitet werden.
Wegen der Explosionsgefahr ist bei der Trocknung des Nitronnitratniederschlages die angegebene Trockentemperatur genauestens einzuhalten.

5.2.6 PRAKTISCHE DURCHFÜHRUNG DER BESTIMMUNGEN

Den Meßlösungen wird mit einer Vollpipette so viel Lösung entnommen, daß etwa 100 mg Nitrat zur Bestimmung vorliegen. In 400 ml Bechergläsern werden die Lösungen mit Wasser auf ungefähr 100 ml aufgefüllt, mit 1 ml 2 n Schwefelsäure versetzt und danach mit 20 ml Nitronacetat (10 g Nitron in 100 ml 5 %-iger Essigsäure) versetzt.
Nach langsamem Erkalten bleiben die Fällungen zwei Stunden im Eiswasser stehen und werden darauf in Glasfilter-tiegeln (Jena G 4, Schott und Gen) abfiltriert , dann einmal mit dem Filtrat, dreimal mit je 3 ml Eiswasser gewaschen.

Schließlich wird der Niederschlag 45 min bei 110 °C getrocknet.

25 ml der Lösung, die 2,85063 g Thoriumnitrat enthielt, wurde mit Oxalsäure versetzt und 12 Stunden stehen gelassen. Danach wurde der aus $Th(C_2O_4)_2$ bestehende Niederschlag in Porzellanfilter-tiegeln (Jena G 1, Schott und Gen.) abfiltriert und mit 0,2 n HCl-Lösung, der 1 % Oxalsäure zugefügt worden war, gewaschen[45].
Der Rückstand wurde bei 1100 °C zu ThO_2 verglüht und zur Auswaage gebracht.
Mittlerer Fehler der Einzelbestimmung ≈ 0,4 %.

Die Thoriumnitratlösungen, die in 100 ml etwa 100 mg Thorium enthielten, wurden durch Salpetersäurezugabe auf einen pH-Wert von 2 - 3 eingestellt. Nach Zugabe von 0,1 ml Indikatorlösung färbte sich die Titrationsflüssigkeit rot.
Dann wurde mit 0,1 m Titriplex III-Lösung bis zum Farbumschlag nach Gelb titriert.
1 ml 0,1 m Titriplex III-Lösung = 23,204 mg Thorium[42].
Der mittlere Fehler der Einzelbestimmung ≈ 0,5 %.

Die pH-Bestimmung wurde mit der in Kap. 4.4 erwähnten Meßeinrichtung vorgenommen.
Etwa 20 ml der zu bestimmenden Lösung wurden in ein 40 ml Reagensglas gegeben und die Lösung wegen der Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes in einem Thermostaten (Fa. Haake, Berlin, Typ F 423) auf (25,0 ± 0,1)°C temperiert. Nach der Einstellung des Temperaturgleichgewichts wurde die Einstabmeßkette in die Lösung eingetaucht und im Laufe einer

Stunde drei Ablesungen vorgenommen. Aus diesen drei Meßwerten wurde zur weiteren Rechnung der Mittelwert gebildet. Unter Anwendung der beschriebenen analytischen Bestimmungsverfahren sind die in Tab. 4, 5, 6 angegebenen Konzentrationen der einzelnen Meßlösungen ermittelt worden.

Die analytisch bestimmten Werte für die Konzentrationen stimmten innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmungsmethoden überein.

6 AUSWERTUNG DER MEßERGEBNISSE

6.1 ERMITTELUNG DER MEßERGEBNISSE DER LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN

In der vorliegenden Arbeit wurden die spezifischen Leitfähigkeiten bzw. Leitwerte folgender Lösungen ermittelt:

1. Luftgesättigtes tridestilliertes Wasser
   $G_o = (0{,}34 \pm 0{,}05)\ \mu S$
2. 0,01 d wäßrige KCl-Lösung
   $G_{KCl} = (359{,}70 \pm 0{,}05)\ \mu S$
3. Thoriumnitrat in salpetersauren wäßrigen Lösungen verschiedener Konzentrationen. Tab. 4,5
4. Thoriumperchlorat in perchlorsauren wäßrigen Lösungen verschiedener Konzentrationen. Tab. 6
5. Thoriumnitrat in wäßrigen Lösungen verschiedener Konzentationen. Tab. 7

Die Berechnung der Zellkonstanten erfolgte nach Gl. (135)

$$C = \frac{\varkappa_{KCl}}{1/R_{Lsg} - 1/R_{H_2O}} \qquad (135)$$

unter Verwendung der Werte von 1. und 2.. Mit dem aus der Literatur bekannten Wert der Leitfähigkeit der 0,01 d KCl-Lösung wurde die Zellkonstante der verwendeten Meßzelle bei

der Eichung

$$C = (3{,}9262 \pm 0{,}0005) \quad cm^{-1}$$

bestimmt.

Mit Hilfe dieses Wertes für die Zellkonstante und der ermittelten Leitwerte der Meßlösungen und des Wassers konnten nach Gl.(59) die Äquivalentleitfähigkeiten bei verschiedenen Konzentrationen berechnet werden (Tab. 4,5,6,)

$$\Lambda_{ges} = \frac{\varkappa_{ges}}{c_{ges}} = \frac{C(G_{Lsg} - G_{H_2O})}{c_{ges}}$$

Hierbei bedeuten:

Λ_{ges} : Gesamtäquivalentleitfähigkeit des Mischungssystems

$\varkappa_{ges}$: gesamte spezifische Leitfähigkeit des Mischungssystems

c_{ges} : gesamte analytische Äquivalentkonzentration des Mischungssystems.

Da die Messungen in salpetersaurer- bzw. perchlorsaurer Lösung, also in einer Elektrolytmischung ausgeführt wurden, war eine Umrechnung auf das Standardsystem "Reines undissoziiertesWasser " notwendig. Die Umrechnung erfolgte nach Gl.(59). Damit konnte überprüft werden, ob die Meßergebnisse der Mischungsregel folgen oder nicht.
Die ermittelten Äquivalentleitfähigkeiten aus Tab. 4, 5, 6, 7 wurden dann gegen c_{ges} aufgetragen, um eventuell fehlerhafte Messungen zu erkennen.

Äquivalentleitfähigkeit von $Th(NO_3)_4$ und HNO_3 in Wasser und $Th(NO_3)_4$/ HNO_3 Mischungen

$\varkappa \cdot 10^3$	$c_{Th(NO_3)_4}$	c_{HNO_3}	c_{ges}	Λ_{ges}	Λ_{HNO_3}	$\Lambda_{Th(NO_3)_4}$
$cm^{-1}\,\Omega^{-1}$	val / l	val / l	val / l	$cm^2\,\Omega^{-1}val^{-1}$	$cm^2\,\Omega^{-1}val^{-1}$	$cm^2\,\Omega^{-1}val^{-1}$
4,9916	0,01000	0,01000	0,02000	249,5	392,80	106,4
5,8340	0,02000	0,01000	0,03000	194,4	385,61	98,87
6,4935	0,02800	0,01000	0,03800	170,8	380,06	96,17
7,4318	0,04000	0,01000	0,05000	148,6	374,30	92,22
8,1738	0,05000	0,01000	0,06000	136,2	369,50	89,58
8,9198	0,06000	0,01000	0,07000	127,4	365,50	87,74
10,3645	0,08000	0,01000	0,09000	115,1	358,16	84,79
13,5053	0,1199	0,01047	0,1304	103,5	345,90	82,38
16,0689	0,1600	0,01011	0,1701	94,45	336,80	79,13
18,5148	0,2000	0,01024	0,2102	88,07	327,82	75,80

Tabelle 4

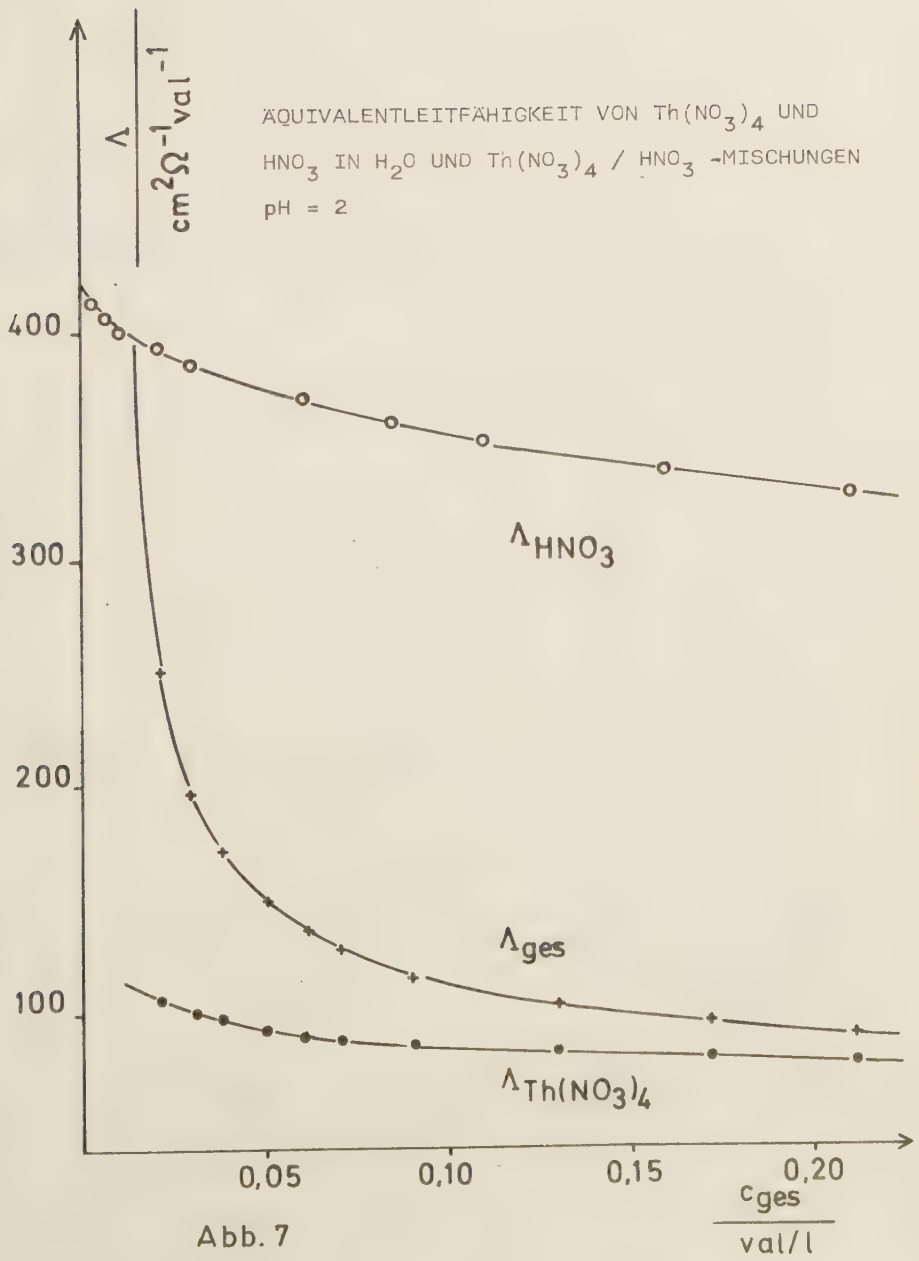

ÄQUIVALENTLEITFÄHIGKEIT VON $Th(NO_3)_4$ UND
HNO_3 IN H_2O UND $Th(NO_3)_4$ / HNO_3 -MISCHUNGEN
pH = 2
Λ
$cm^2\Omega^{-1}val^{-1}$
400
300
200
100
Λ_{HNO_3}
Λ_{ges}
$\Lambda_{Th(NO_3)_4}$
0,05
0,10
0,15
0,20
c_{ges}
val/l

Abb. 7

Äquivalentleitfähigkeit von $Th(ClO_4)_4$ und $HClO_4$ in H_2O und $Th(ClO_4)_4/HClO_4$ Mischungen

$\varkappa \cdot 10^3$	$10^4 \cdot c_{HClO_4}$	$10^3 \cdot c_{Th(ClO_4)_4}$	$10^3 \cdot c_{ges}$	Λ_{ges}	Λ_{HClO_4}	$\Lambda_{Th(ClO_4)_4}$
$cm^{-1}\,\Omega^{-1}$	val / l	val / l	val /l	$cm^2\Omega^{-1}val^{-1}$	$cm^2\Omega^{-1}val^{-1}$	$cm^2\Omega^{-1}val^{-1}$
0,2301	1,830	1,190	1,380	166,8	406,70	128,4
0,3436	2,620	1,910	2,170	158,3	403,79	124,9
0,4194	3,140	2,390	2,700	155,4	402,17	123,1
0,5218	3,930	3,110	3,500	149,1	400,05	117,6
0,5940	4,450	3,580	4,030	147,4	398,79	115,8
0,6892	5,240	4,300	4,830	142,7	397,08	111,3
0,7599	5,760	4,780	5,360	141,8	396,05	110,9
0,8511	6,550	5,500	6,160	138,2	394,62	107,4
0,9209	7,070	5,980	6,690	137,6	393,74	107,2
1,0058	7,860	6,700	7,480	134,5	392,47	104,4
1,0748	8,380	7,180	8,020	134,0	391,75	103,9
1,1571	9,170	7,890	8,810	131,3	390,68	101,1
1,2246	9,690	8,370	9,340	131,1	390,02	101,0
1,3770	11,00	9,570	10,70	128,7	388,49	98,01

Tabelle 6

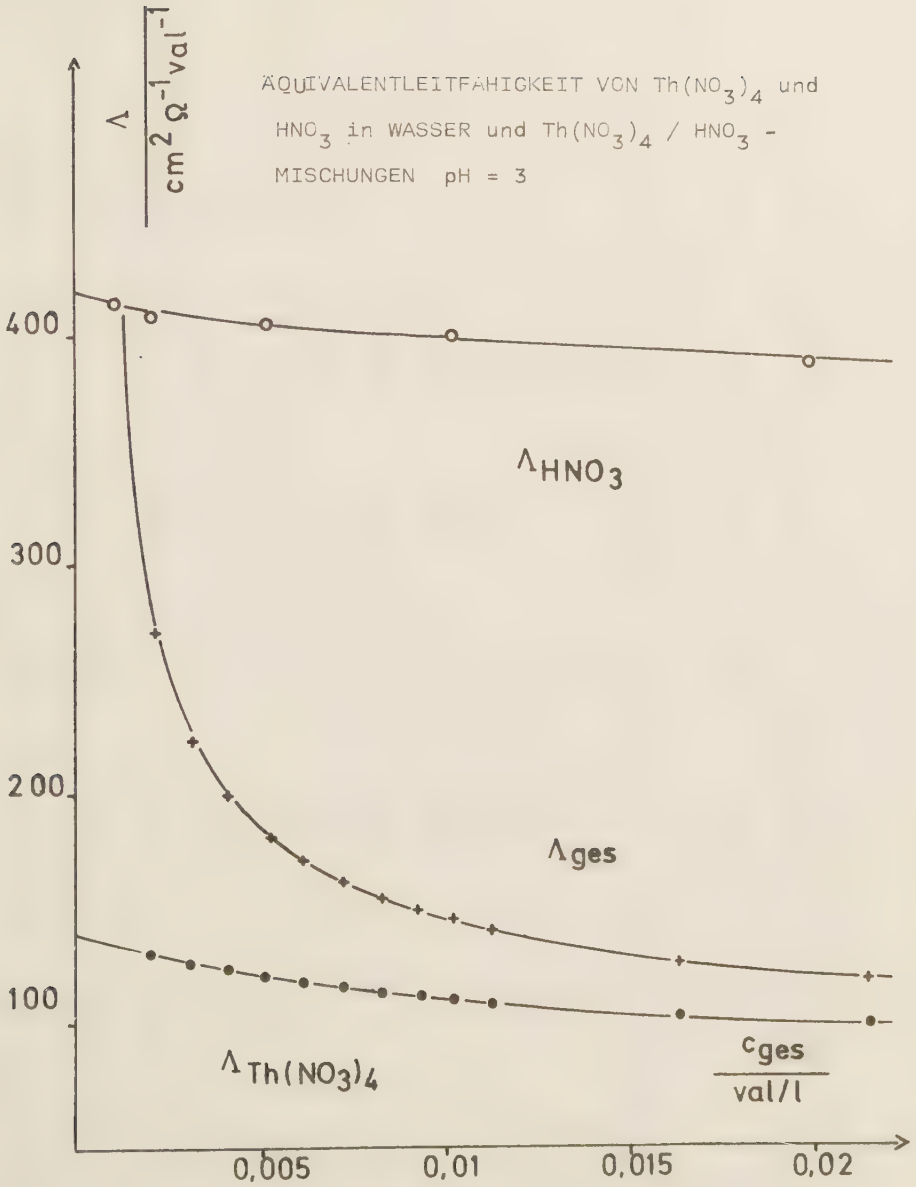

ÄQUIVALENTLEITFÄHIGKEIT VON $Th(NO_3)_4$ und HNO_3 in WASSER und $Th(NO_3)_4$ / HNO_3 - MISCHUNGEN pH = 3
Λ / $cm^2 \Omega^{-1} val^{-1}$
400
300
200
100
Λ_{HNO_3}
Λ_{ges}
$\Lambda_{Th(NO_3)_4}$
$\frac{c_{ges}}{val/l}$
0,005
0,01
0,015
0,02

Abb. 8

Äquivalentleitfähigkeit von $Th(NO_3)_4$ und HNO_3 in H_2O und $Th(NO_3)_4/HNO_3$ Mischungen

$\varkappa \cdot 10^3$	$10^3 c_{Th(NO_3)_4}$	$10^3 c_{HNO_3}$	$10^3 c_{ges}$	Λ ges	Λ_{HNO_3}	$\Lambda_{Th(NO_3)_4}$
$cm^{-1}\Omega^{-1}$	val / l	val / l	val / l	$cm^2\Omega^{-1}val^{-1}$	$cm^2\Omega^{-1}val^{-1}$	$cm^2\Omega^{-1}val^{-1}$
0,5449	1,000	1,000	2,000	272,2	412,80	131,7
0,6773	2,000	1,020	3,020	224,0	410,30	128,7
0,8044	3,000	1,040	4,040	198,7	408,50	125,6
0,9271	4,000	1,070	5,070	182,8	406,90	122,8
1,0458	5,000	1,090	6,090	171,5	406,10	120,1
1,1623	6,000	1,120	7,120	163,2	405,00	117,9
1,2800	7,000	1,150	8,150	157,1	403,50	116,7
1,3867	8,000	1,170	9,170	151,1	402,40	114,3
1,4959	9,000	1,200	10,22	146,6	401,50	112,6
1,6032	10,00	1,230	11,23	142,7	400,20	111,1
2,1176	15,00	1,350	16,35	129,5	395,80	105,6
2,6058	20,00	1,480	21,48	121,3	391,68	101,3
3,5346	30,00	1,510	31,51	112,2	384,50	98,42
4,3994	40,00	1,740	41,74	105,4	379,20	93,51

Tabelle 5

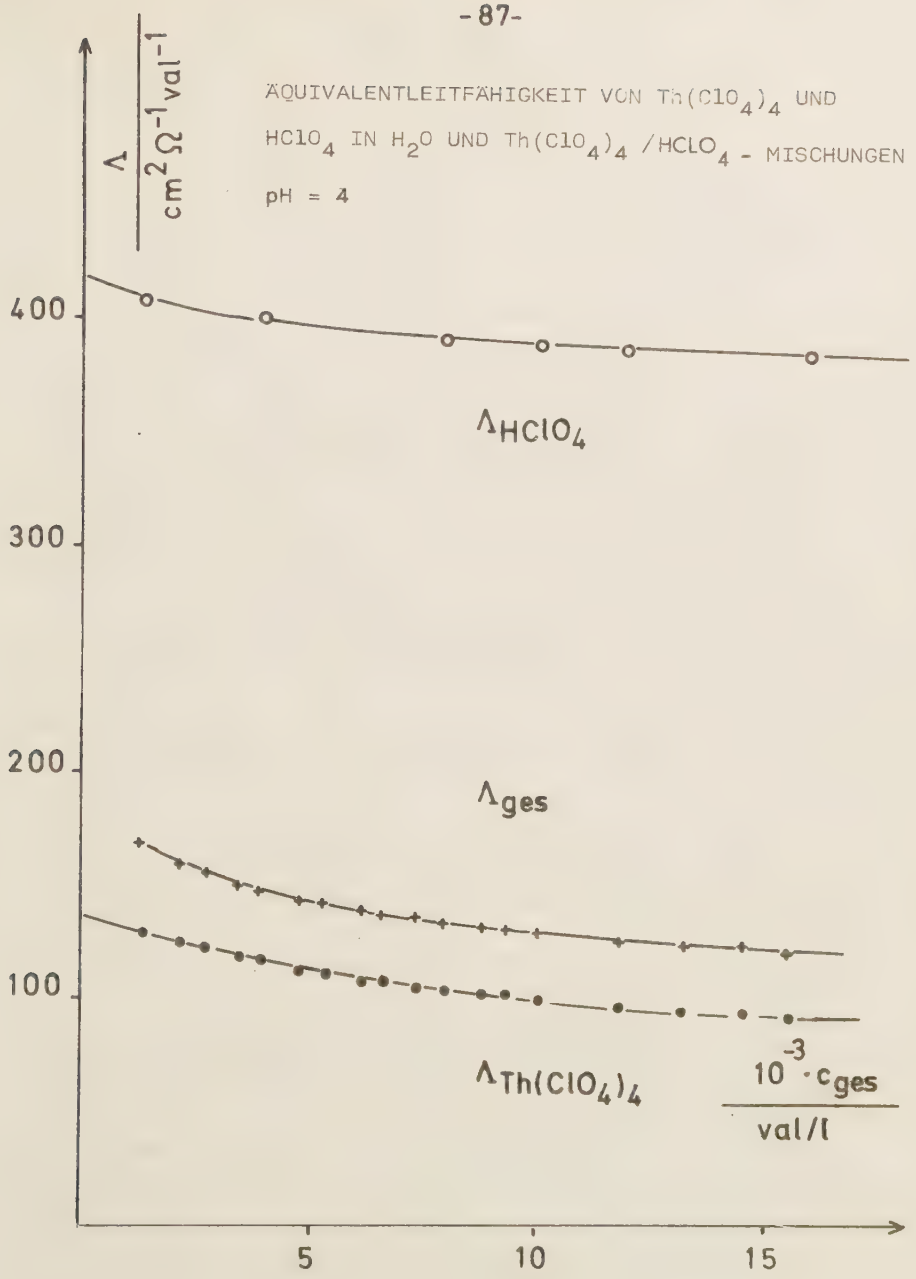

ÄQUIVALENTLEITFÄHIGKEIT VON $Th(ClO_4)_4$ UND
$HClO_4$ IN H_2O UND $Th(ClO_4)_4$ / $HClO_4$ - MISCHUNGEN
pH = 4
Λ
$cm^2\Omega^{-1}val^{-1}$
400
300
200
100
Λ_{HClO_4}
Λ_{ges}
$\Lambda_{Th(ClO_4)_4}$
$10^{-3} \cdot c_{ges}$
val/l
5
10
15

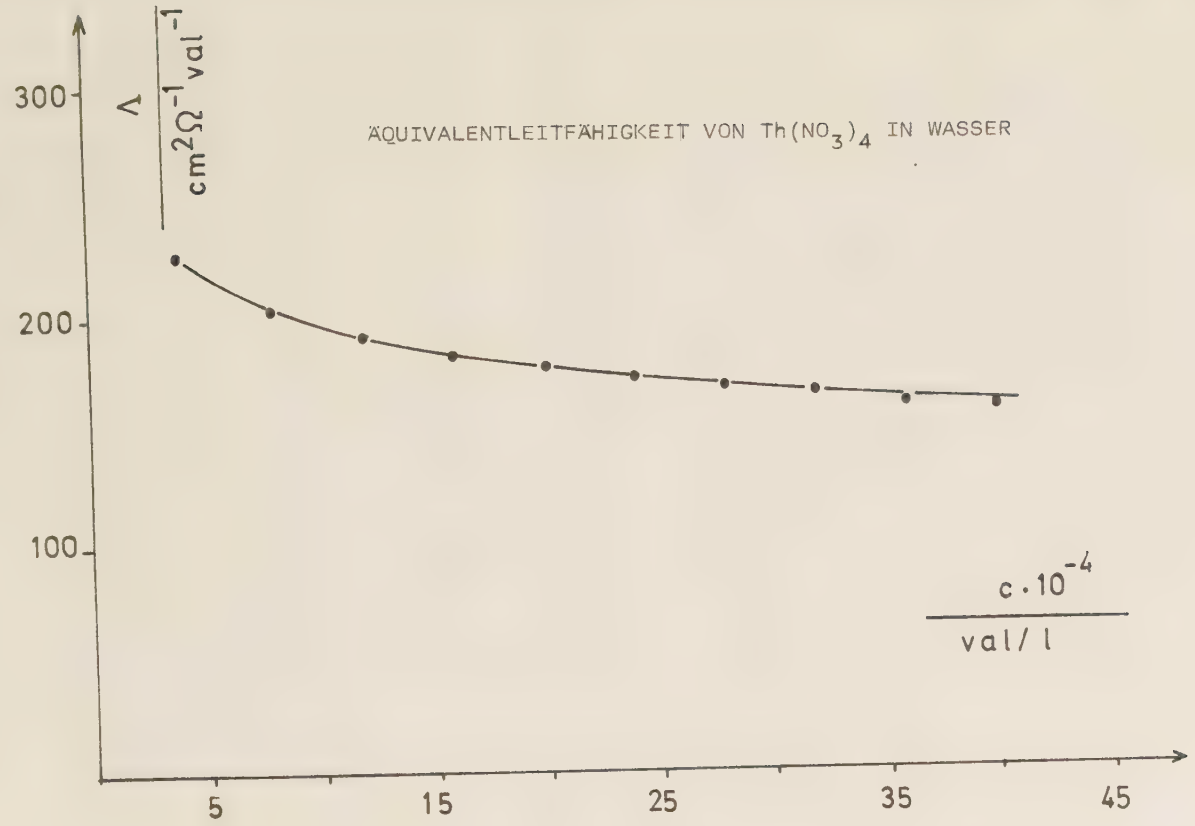
Abb.9

Äquivalentleitfähigkeit von $Th(NO_3)_4$ in H_2O

$\varkappa \cdot 10^3$	$10^3 \cdot c_{Th(NO_3)_4}$	pH	$\Lambda_{Th(NO_3)_4}$
$cm^{-1}\,\Omega^{-1}$	val / l		$cm^2\,\Omega^{-1}val^{-1}$
0,0908	0,400	3,94	227,08
0,1625	0,800	3,75	203,07
0,2301	1,200	3,65	191,74
0,2933	1,600	3,58	183,34
0,3549	2,000	3,51	177,46
0,4133	2,400	3,48	172,23
0,4710	2,800	3,42	168,21
0,5261	3,200	3,39	164,42
0,5806	3,600	3,36	161,27
0,6338	4,000	3,34	158,46

Tabelle 7

Abb. 10


ÄQUIVALENTLEITFÄHIGKEIT VON $Th(NO_3)_4$ IN WASSER
Λ / $cm^2\Omega^{-1}val^{-1}$
300
200
100
$c \cdot 10^{-4}$ / val/l
5
15
25
35
45

6.2 ERMITTLUNG DER MEßERGEBNISSE DER ÜBERFÜHRUNGSMESSUNGEN

Da die Messungen in salpetersaurer Lösung, also in einer Elektrolytmischung ausgeführt wurden, war eine Umrechnung auf das Standardsystem "Reines undissoziiertes Wasser" mit Hilfe der Theorie von Van Ryssel-Berghe Kap.3.3.3 erforderlich, um einen Vergleich des Transportverhaltens zwischen verschiedenen Ionenarten zu ermöglichen. Die Ergebnisse sind in Tab. 8, 9 und Abb. 11 wiedergegeben. Tab. 9 enthält außerdem noch Θ, das nach Gl.(35) mit Hilfe eines elektronischen Rechners iterativ bis zur Unterschreitung einer im Programm vorgegebenen Schwelle berechnet worden ist.

Die Extrapolation der Überführungsmeßdaten auf die Ionenstärke $I \rightarrow 0$ ergibt einen Grenzwert der Überführungszahl von

$$T^{o}_{1/4Th^{4+}} = t^{o}_{1/4Th^{4+}} = 0{,}492 \pm 0{,}005$$

Da die Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl von Salpetersäure in Wasser bekannt ist[46], kann in umgekehrter Weise die Überführungszahl der Salpetersäure in der gegebenen Elektrolytmischung nach Gl.(134) errechnet werden. In Tab. 10 und Abb. 12 sind die Ergebnisse solcher Umrechnungen wiedergegeben.

Überführungszahl von $Th(NO_3)_4$ / HNO_3-Mischungen bei pH = 2

c_{ges}	$c_{Th(NO_3)_4}$	c_{HNO_3}	Λ_{ges}	I	$v_R \cdot 10^4$	$\tilde{T}_{1/4Th^{4+}}$
val / l	val / l	val / l	$cm^2\Omega^{-1}val^{-1}$	m . A	cm / s	
0,02000	0,01000	0,01000	249,6	0,8522	6,7454	0,1923
0,03800	0,02800	0,01000	170,9	0,9726	7,2433	0,2709
0,05000	0,04000	0,01000	148,6	1,6160	8,4868	0,3179
0,06000	0,05000	0,01000	136,2	1,8610	8,6926	0,3406
0,07000	0,06000	0,01000	127,4	2,1050	8,7456	0,3516
0,09000	0,08000	0,01000	115,2	2,7330	9,2536	0,3704
0,1304	0,1199	0,01047	103,5	3,9020	9,4258	0,3816
0,1701	0,1600	0,01011	94,45	5,1190	9,6914	0,3896
0,2102	0,2000	0,01024	88,07	5,9080	9,5630	0,4140

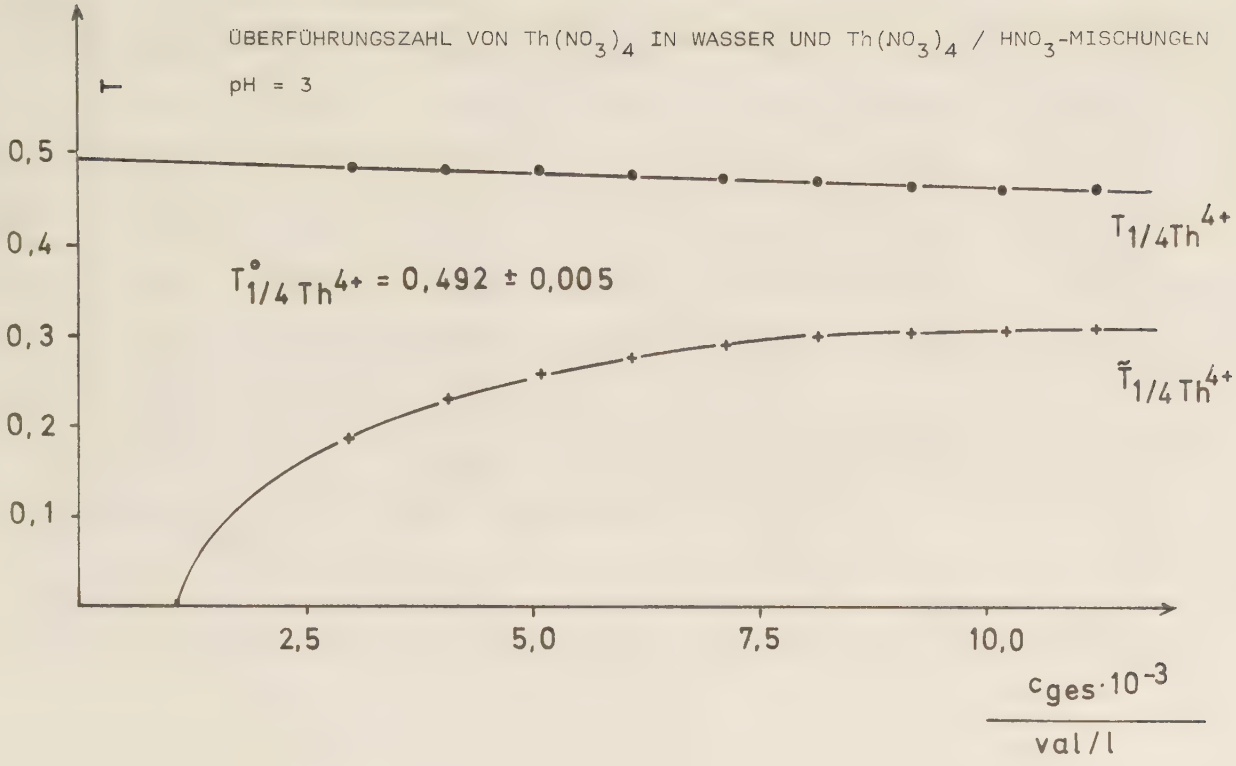
Tabelle 8

Überführungszahl von $Th(NO_3)_4$ in H_2O und $Th(NO_3)_4$/ HNO_3 -Mischung bei pH = 3

$c_{ges} \cdot 10^3$	$c_{Th(NO_3)_4} \cdot 10^3$	$c_{HNO_3} \cdot 10^3$	I	v_R	$\tilde{T}_{1/4Th^{4+}}$	T_{H^+}	Θ	p	$T_{1/4Th^{4+}}$
val/l	val/l	val/l	m A	cm /s					
3,020	2,000	1,020	0,2402	1,238	0,1890	0,8315	0,9985	0,6615	0,485
4,050	3,000	1,050	0,2602	1,228	0,2316	0,8320	0,9939	0,7413	0,482
5,070	4,000	1,070	0,2811	1,192	0,2608	0,8322	0,9843	0,7887	0,480
6,090	5,000	1,090	0,3022	1,145	0,2800	0,8325	0,9684	0,8201	0,478
7,120	6,000	1,120	0,3271	1,114	0,2940	0,8330	0,9466	0,8426	0,476
8,150	7,000	1,150	0,3571	1,086	0,3006	0,8335	0,9202	0,8591	0,471
9,170	8,000	1,170	0,3871	1,059	0,3045	0,8340	0,8909	0,8719	0,466
10,20	9,000	1,200	0,3982	0,9893	0,3073	0,8354	0,8603	0,8822	0,463
11,20	10,00	1,230	0,4170	0,9554	0,3120	0,8360	0,8296	0,8904	0,460

Tabelle 9

Abb.11


ÜBERFÜHRUNGSZAHL VON $Th(NO_3)_4$ IN WASSER UND $Th(NO_3)_4$ / HNO_3-MISCHUNGEN
pH = 3
T
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
$T^{\circ}_{1/4\,Th^{4+}} = 0,492 \pm 0,005$
$T_{1/4Th^{4+}}$
$\tilde{T}_{1/4\,Th^{4+}}$
2,5
5,0
7,5
10,0
$c_{ges} \cdot 10^{-3}$
val/l

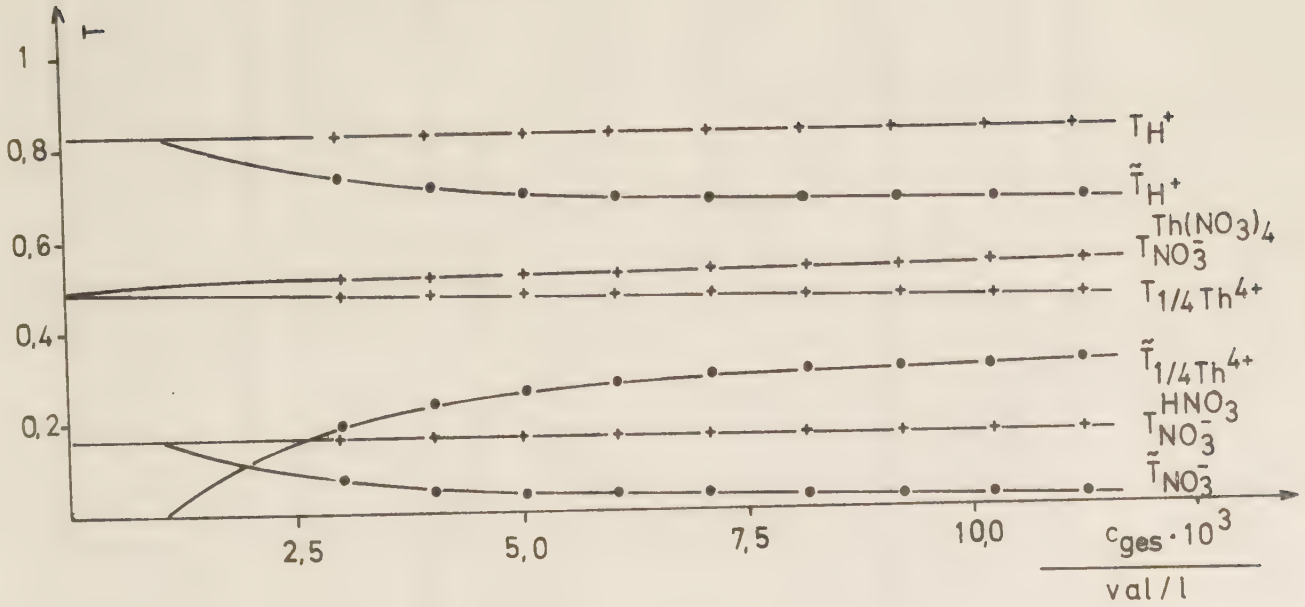
Überführungszahl von $Th(NO_3)_4$ und HNO_3 in Wasser und $Th(NO_3)_4/HNO_3$-Mischung pH = 3

$10^3 \cdot c_{ges}$	MISCHUNG			STANDARD			
val / l	$\tilde{T}_{1/4Th^{4+}}$	$\tilde{T}_{H^+}$	$\tilde{T}_{NO_3^-}$	$T_{1/4Th^{4+}}$	$T_{NO_3^-}^{Th(NO_3)_4}$	T_{H^+}	$T_{NO_3^-}^{HNO3}$
3,020	0,1890	0,7415	0,0695	0,485	0,515	0,8315	0,1685
4,050	0,2316	0,7196	0,0488	0,482	0,518	0,8320	0,1680
5,070	0,2608	0,7014	0,0377	0,480	0,520	0,8322	0,1678
6,090	0,2800	0,6895	0,0347	0,478	0,522	0,8325	0,1675
7,120	0,2940	0,6805	0,0254	0,476	0,524	0,8330	0,1670
8,150	0,3006	0,6780	0,0213	0,471	0,529	0,8335	0,1665
9,170	0,3045	0,6773	0,0182	0,466	0,534	0,8340	0,1660
10,20	0,3073	0,6769	0,0157	0,463	0,537	0,8354	0,1646
11,23	0,3120	0,6742	0,0138	0,460	0,540	0,8360	0,1640

Tabelle 10

Abb. 12

ÜBERFÜHRUNGSZAHL VON $Th(NO_3)_4$ UND HNO_3 IN WASSER UND $Th(NO_3)_4$ / HNO_3 - MISCHUNGEN



7 DAS NUMERISCHE VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON LEITFÄHIGKEITEN DES STANDARDSYSTEMS AUS DATEN DES MISCHUNGSSYSTEMS

Gegeben sei ein Elektrolytgemisch, das aus zwei binären Elektrolyten bestehen möge und wobei die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit des einen Elektrolyten im Reinsystem gegeben sein soll. Leitfähigkeitsmessungen in derartigen Systemen führen zu Größen, die sich ausschließlich auf die gegebene Elektrolytzusammensetzung beziehen. Um das Leitfähigkeitsverhalten verschiedener Ionenarten miteinander vergleichen zu können, ist es notwendig, auf ein gemeinsames Standardsystem umzurechnen.

Im Falle wässriger Lösungen soll unter dem Begriff des Standardsystems, "Reines undissoziiertes Wasser"verstanden werden.

Ziel des numerischen Auswertverfahrens ist es, aus den gegebenen Mischungsgrößen den unbekannten Elektrolyten zu bestimmen, sowie die Koeffizienten der Fuoss-Onsager-Gleichung zu ermitteln. Als Eingangsgrößen stehen neben einem abgeschätzten Λ°-Wert die gemessenen Wertpaare c_{ges} und Λ_{ges}. Aus diesen Vorgabegrößen wird nun mit Hilfe der zweiten Näherungslösung für das Mischungssystem Kap.2.4.2.2 sowie der Mischungsregel Kap. 2.4.2 auf iterativem Wege eine Äquivalentleitfähigkeit für die Mischung errechnet und diese mit der entsprechenden Leitfähigkeit verglichen,

Äquivalentleitfähigkeit von $Th(NO_3)_4$ in Wasser

$c_{ges} \cdot 10^4$ / mol /l	$\Lambda_{1/4Th(NO_3)_4}$ / $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$	θ	$f_{\pm}$	$q \cdot 10^6$ / cm
5,000	128.1	0,9985	0,7796	0,4305
7,500	127,3	0,9939	0,7495	0,3523
10,00	126,7	0,9843	0,7279	0,3066
12,50	125,9	0,9684	0,7115	0,2765
15,00	124,5	0,9466	0,6987	0,2553
17,50	122,5	0,9202	0,6885	0,2397
20,00	120,0	0,8909	0,6804	0,2279
22,50	117,3	0,8603	0,6737	0,2187
25,00	114,4	0,8296	0,6682	0,2112

Tabelle 11

Äquivalentleitfähigkeit von $Th(ClO_4)_4$ in Wasser

$c_{ges} \cdot 10^{-4}$	$\Lambda_{1/4Th(ClO_4)_4}$	Θ	$f_{\pm}$	$q \cdot 10^6$
mol / l	$cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$			cm
2,991	124,3	0,9994	0,8153	0,5564
4,786	122,9	0,9967	0,7829	0,4405
5,982	122,2	0,9929	0,7667	0,3947
7,777	121,1	0,9831	0,7476	0,3479
8,973	120,2	0,9734	0,7373	0,3255
10,77	118,5	0,9542	0,7245	0,3001
11,96	117,1	0,9388	0,7174	0,2870
14,95	112,8	0,8939	0,7035	0,2631
17,95	107,9	0,8454	0,6933	0,2470
20,94	102,9	0,7975	0,6856	0,2354
23,93	98,14	0,7527	0,6795	0,2267
26,92	91,39	0,6967	0,6729	0,2175

Tabelle 12

die sich aus der Mischungsregel ergibt. Gleichzeitig kann eine Umrechnung auf das Standardsystem nach Gl.(76) erfolgen. Im Verlaufe der weiteren Rechnung werden die Größen Λ° , K_A und J_1 derart verändert, daß die Summe aller Abweichungen ein Minimum ergibt.
Die Arbeitsweise des erstellten Programms ist als Flußdiagramm in Abb.13 dargestellt(20).
Die Auswertung der Meßdaten von Tab. 5 , 6 liefert für Th-(IV)-Nitrat bzw. Th-(IV)-Perchlorat im theoretischen Standardsystem "Wasser" bei 25 °C folgende Ergebnisse (Tab.11 , 12).

$$\Lambda^{\circ}_{(1/4Th(NO_3)_4} = (140 \pm 1)\ cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$$

$$K_A = (3,3 \pm 0,3).\ 10^8\ \ l^4\ .\ mol^4$$

$$q = 5,9\ .\ 10^{-8}\ cm$$

bzw. für Thoriumperchlorat:

$$\Lambda^{\circ}_{(1/4Th(CLO_4)_4} = (135 \pm 1)\ cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$$

$$K_A = (7,5 \pm 0,8)\ .\ 10^8\ \ l^4\ .\ mol^4$$

$$q = 6,3\ .\ 10^{-8}\ cm$$

FLUSSDIAGRAMM ZUR NUMERISCHEN AUSWERTUNG VON MESSDATEN

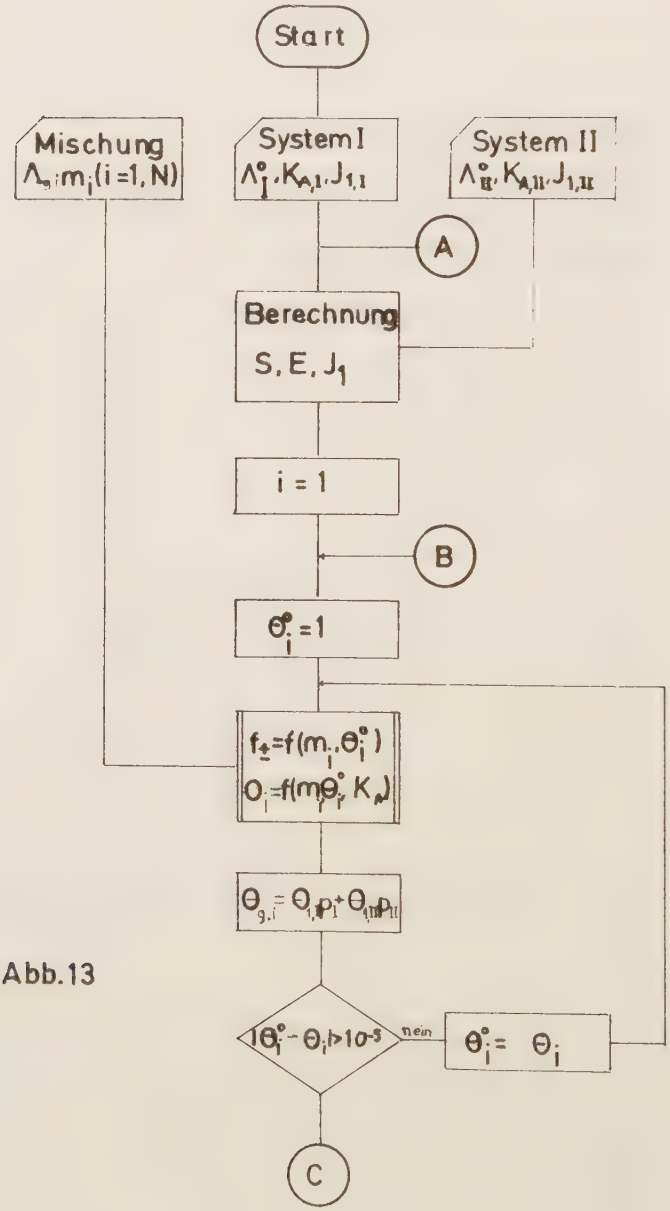
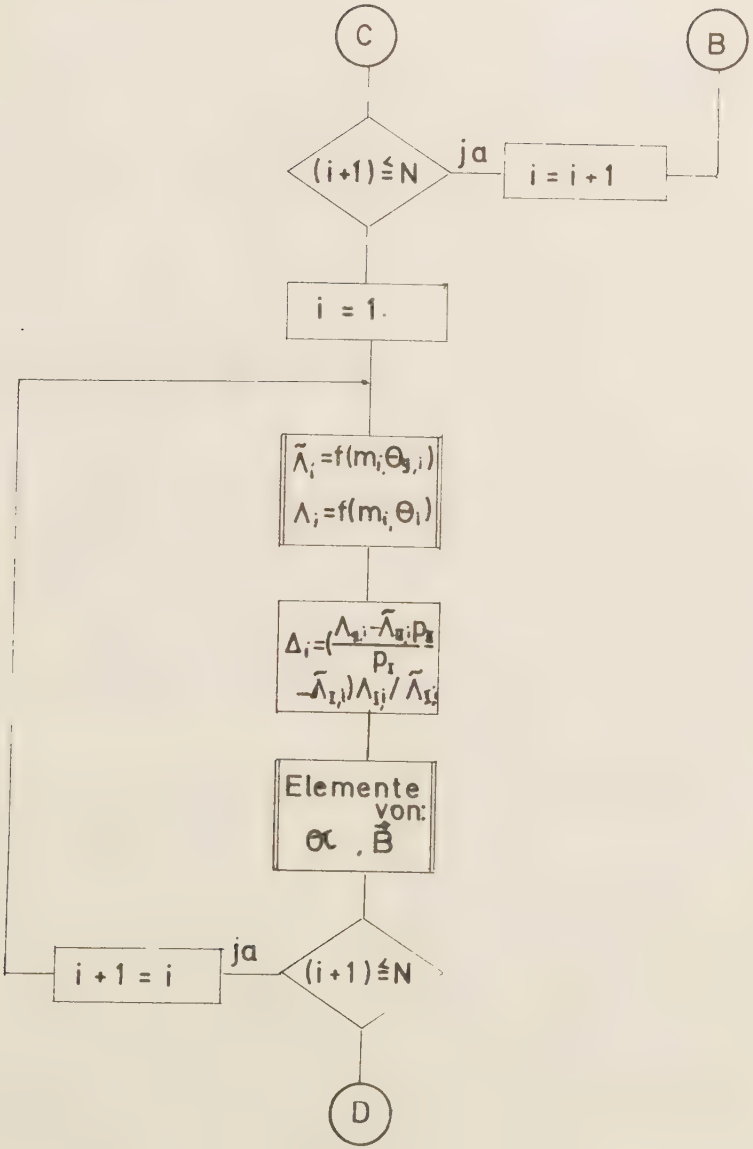
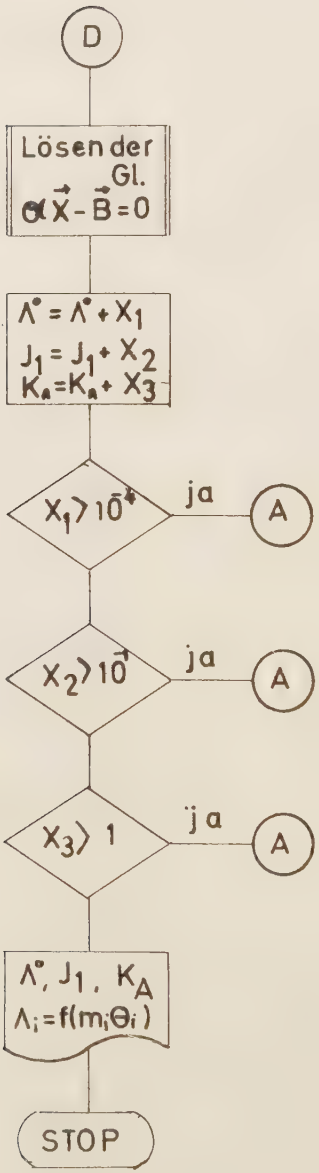


Abb.13


C
B
$(i+1) \leqq N$
ja
$i = i + 1$
$i = 1$
$\tilde{\Lambda}_i = f(m_i, \Theta_{s,i})$
$\Lambda_i = f(m_i, \Theta_i)$
$\Delta_i = (\frac{\Lambda_{s,i} - \tilde{\Lambda}_{s,i} p_s}{p_s} - \tilde{\Lambda}_{s,i}) \Lambda_{s,i} / \tilde{\Lambda}_{s,i}$
Elemente von: α, $\vec{B}$
ja
$i + 1 = i$
$(i+1) \leqq N$
D


D
Lösen der Gl.
$\alpha\vec{X} - \vec{B} = 0$
$\Lambda^\circ = \Lambda^\circ + X_1$
$J_1 = J_1 + X_2$
$K_A = K_A + X_3$
$X_1 > 10^{-4}$
ja
A
$X_2 > 10^{-1}$
ja
A
$X_3 > 1$
ja
A
Λ°, J_1, K_A
$\Lambda_i = f(m_i \Theta_i)$
STOP

8 DIE KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER LEITFÄHIGKEIT DER THORIUMKOMPONENTE

Die Leitfähigkeit und Beweglichkeit der Thoriumkomponente konnte aus kombinierten Leitfähigkeits- und Überführungsmessungen ermittelt werden. Die Konzentrationsabhängigkeit der Thorium- bzw. Nitratkomponentenleitfähigkeiten ist in Tab. 13 und Abb. 14 wiedergegeben. Der Grenzwert der Ionenleitfähigkeit bei $I \rightarrow 0$, die sogenannte Einzelionenleitfähigkeit des Thoriums ergibt sich wie folgt:
Unter Berücksichtigung der Einzelionenleitfähigkeit des Nitrations $(71{,}46 \pm 0{,}02)\ cm^2\,\Omega^{-1}\,mol^{-1}$ (47) folgt durch Anwendung des Kohlrausch'schen Satzes für die Einzelionenleitfähigkeit des Thoriumions

$$\lambda^{o}_{1/4Th^{4+}} = (69 \pm 1)\ cm^2\,\Omega^{-1}\,mol^{-1}$$

Als zweite Bestimmungsgleichung diente folgender Ausdruck:

$$t^{o}_{1/4Th^{4+}} = \frac{\lambda^{o}_{1/4Th^{4+}}}{\Lambda^{o}_{1/4Th(NO_3)_4}}$$

$t^{o}_{1/4Th^{4+}}$ konnte mit Hilfe von Überführungsmessungen in einer Elektrolytmischung und deren Umrechnung auf das Standardsystem mit Hilfe der Theorie von Van Rysselberghe bei Extrapolation auf $I \rightarrow 0$ ermittelt werden.

Einzelionenleitfähigkeit von NO_3^- und Th^{4+} in Wasser

$10^3 c_{ges}$ / val/l	Λ_{ges} / $cm^2 \Omega^{-1} val^{-1}$	$T_{1/4Th^{4+}}$	$\lambda_{1/4Th^{4+}}$ / $cm^2 \Omega^{-1} val^{-1}$	$\lambda_{NO_3^-}$ / $cm^2 \Omega^{-1} val^{-1}$	Θ	$\lambda_{1/4Th^{4+}}$ / $cm^2 \Omega^{-1} val^{-1}$
3,020	128,7	0,485	62,43	66,30	0,9985	62,51
4,040	125,6	0,482	60,54	65,01	0,9939	60,91
5,070	122,8	0,480	58,99	63,78	0,9843	59,96
6,090	120,1	0,478	57,39	62,73	0,9684	59,26
7,120	117,9	0,476	56,17	61,81	0,9466	59,33
8,150	116,7	0,471	54,93	61,75	0,9202	59,73
9,170	114,3	0,466	53,23	61,03	0,8909	59,75
10,22	112,6	0,463	52,13	60,47	0,8603	60,60
11,23	111,1	0,460	51,11	59,98	0,8296	61,61

Tabelle 13

$$t_i = \frac{\lambda_i c_i}{\nu} = \frac{\lambda_i \Theta}{\Lambda} = T_R$$

EINZELIONENLEITFÄHIGKEIT VON NO_3^- UND Th^{4+} IN WASSER

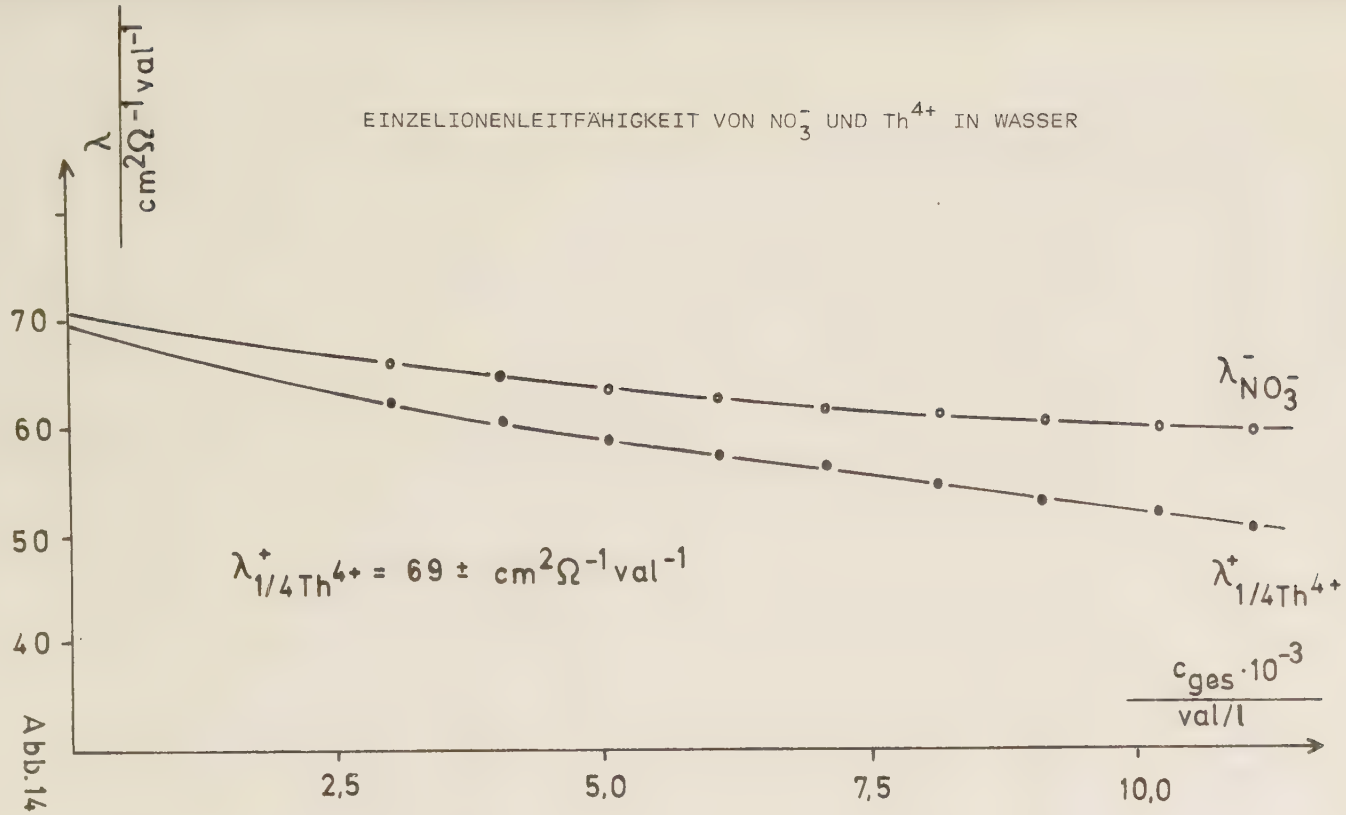


Abb.14

An Hand des ermittelten $t^{o}_{1/4Th^{4+}}$ -Wertes konnte

$$\lambda^{o}_{1/4\ Th^{4+}} = (69 \pm 1)\ cm^2\Omega^{-1}\ mol^{-1}$$

errechnet werden.

Ferner konnte für das Standardsystem Thoriumperchlorat aus Leitfähigkeitsmessungen in perchlorsauren Lösungen mit der Einzelionenleitfähigkeit des Perchlorations von (67,36 ± 0,02) $cm^2\Omega^{-1}\ mol^{-1}$ (47) der Wert:

$$\lambda^{o}_{1/4Th^{4+}} = (68 \pm 1)\ cm^2\Omega^{-1}\ mol^{-1}$$

ermittelt werden.

9 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

In der Literatur waren bis zu dem Zeitpunkt dieser Arbeit keine Angaben über die Eigenschaften von $Th(NO_3)_4/HNO_3$ bekannt. Eine direkte Messung im System Wasser ist auf Grund der Hydrolyse der Transurane nicht durchführbar, da hierbei komplexe Verbindungen entstehen und somit eine Aussage über die Leitfähigkeit des Th^{4+}-Ions unmöglich wird.

Zur Bestimmung des Elektrolyt-Charakters wurden zunächst die ermittelten Werte (Tab. 5 , 6) nach der Rysselbergh'schen Theorie auf das Standardsystem Wasser umgerechnet, da die Leitfähigkeiten von HNO_3 in Wasser bekannt sind[48-49].

Aus der Extrapolation des linearen Teils der Auftragung von $\Lambda_{Th(NO_3)_4}$ gegen c_{ges} wurde mittels einer Ausgleichsrechnung ohne Berücksichtigung von Gewichten die Äquivalentleitfähigkeit des $Th(NO_3)_4$ im Standardsystem Wasser bei $| \rightarrow 0$ ermittelt. Das fehlende Minimum der Kurve bei c = 10^{-4} - 10^{-3} mol/l beweist die Abwesenheit von Tripelionen.

Die numerische Auswertung der gewonnenen Meßwerte bei niedrigeren Konzentrationen erfolgte durch Vorgabe der oben ermittelten $\Lambda^{o}_{Th(NO_3)_4}$ bzw. $\Lambda^{o}_{Th(ClO_4)_4}$ nach der Mischungsregel, unter Anwendung der für assoziierte mehrwertige Elektrolyte modifizierten Fuoss-Onsager-Funktion.

Die so ermittelte Einzelionenleitfähigkeit des Th^{4+}-Ions lag mit $\lambda^{o}_{1/4\ Th^{4+}} = (69 \pm 1)\ cm^2\,\Omega^{-1}mol^{-1}$ innerhalb des Bereiches von (65 - 70) $cm^2\,\Omega^{-1}mol^{-1}$, in dem die Grenzwerte der Einzelionenleitfähigkeiten der dreiwertigen Lanthaniden zu finden sind.

Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit den Werten von D. Azoulay und A. Sahar, K. H. Mc Corkle[50,51] knapp überein. Sie werten ihre Leitfähigkeitsmessungen nach der Berücksichtigung der Hydrolyseprodukte aus, wobei sie nur die Werte zwischen $c = 5.10^{-2} - 1.10^{-2}$ mol/l für die Extrapolation auf $c \rightarrow 0$ vorschlagen, da sie bei niedrigeren Konzentrationen nur die Leitfähigkeit der Salpetersäure messen[57].

Das konnte durch eigene Leitfähigkeitsmessungen von $Th(NO_3)_4$ in Wasser bestätigt werden (Tab. 7 , Abb. 10).

Die erhaltene Einzelionenleitfähigkeit $\lambda^{o}_{1/4\ Th^{4+}}$ ermöglichte nach der Methode von Robinson und Stokes[52,53] die Berechnung des Wertes der Solvatationszahl des Th^{4+}-Ions im Standardsystem Wasser.

Mit den Werten für die Elementarladung e_o und die Viskosität η [54] läßt sich der Stokes'sche Radius r_j der wandernden Teilchen errechnen.

Ion	r_j	r_j^{korr}	r_{Kirst}	V_n	n_j
	Å	Å	Å	Å^3	
Th^{4+}	5.32	5.38	1.02	648	22

r_j^{Korr} wurde aus der Korrekturfunktion von Robinson und Stokes entnommen[55].

Als Radius des nackten nicht solvatisierten Ions wurde der von Pauling[56] angegebene Wert verwendet.

Mit M = 18 g/mol für das Molekulargewicht des Wassers und

ρ_o = 1 g/ml für die Dichte ergibt sich das Molvolumen der Lösungsmittelteilchen zu V_o = 30 Å ^{3}.
Nach Gleichung $n_j = \frac{V_n}{V_o}$ wurde dann die Solvatationszahl n_j des Th^{4+}- Ions berechnet.
Im Rahmen dieser Arbeit sollten die durch Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen Ergebnisse mit Hilfe der Überführungszahlmessung bestätigt werden. Aus diesem Grunde wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahlen nach der indirekten "moving-boundary"-Methode durchgeführt, da für die analytische "moving-boundary"-Methode kein langsamer wanderndes Indikatorion auffindbar war.
Die ermittelten Daten konnten nach der Rysselbergh'schen Theorie auf das Standardsystem Wasser umgerechnet werden, weil die Überführungszahlen von HNO_3 (46) in Wasser bekannt sind.
Die Extrapolation der ermittelten Werte auf die Ionenstärke $I \rightarrow 0$ ergab folgenden Wert:

$$T^o_{1/4\ Th^{4+}} = t^o_{1/4\ Th^{4+}} = 0{,}492 \pm 0{,}005$$

Aus den Überführungszahlen wurde mit Hilfe der errechneten Äquivalentleitfähigkeit des Thoriumnitrats bei $I \rightarrow 0$ die Einzelionenleitfähigkeit des Thoriumions berechnet. Sie ergab sich zu:

$$\lambda^o_{1/4\ Th^{4+}} = (69 \pm 1)\ cm^2\,\Omega^{-1}mol^{-1}$$

Ferner wurden die Leitfähigkeiten des Thoriumperchlorats in perchlorsauren Lösungen gemessen. Dieses Medium wurde deshalb gewählt, weil es mit Sicherheit jegliche Komplexbildung der Aktiniden ausschließt.
Die Auswertung der ermittelten Werte nach der oben genannten Näherungslösung ergab folgenden Wert für die Einzelionenleitfähigkeit des Th^{4+}-Ions

$$\lambda^{o}_{1/4\ Th^{4+}} = (68 \pm 2)\ \ cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$$

Dadurch konnte die Richtigkeit der ermittelten Einzelionenleitfähigkeiten bestätigt werden.
Die Assoziationskonstante deutet allerdings daraufhin, daß es sich bei Thoriumnitrat und auch Thoriumperchlorat in wässrigen Lösungen um stark assoziierte Elektrolyte handelt.

10 ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit hat die Bestimmung des Transportverhaltens des Th^{4+}-Ions in wässrigen HNO_3- und $HClO_4$-Lösungen zum Ziel, um einen Beitrag zur Behebung des großen Mangels an elektrochemischen Daten in wässrigen Transuransystemen zu leisten. Insbesondere waren die Ionenleitfähigkeiten des Th^{4+}-Ions und ihre Konzentrationsabhängigkeiten aus kombinierten Leitfähigkeits und Überführungsmessungen bei 25 °C zu ermitteln.

Dazu wurden Messungen der Äquivalentleitfähigkeit des Thoriumnitrats bzw. Thoriumperchlorats im Konzentrationsbereich 5.10^{-2} - $2,5.10^{-4}$ m durchgeführt.

Die Datenauswertung erfolgte mit einer iterativen Näherungslösung der Mischungsregel unter Anwendung der für assoziierte mehrwertige Elektrolyte modifizierten Fuoss-Onsager-Funktion.

Für die Äquivalentleitfähigkeit des Thoriumnitrats bzw. Thoriumperchlorats bei $I \rightarrow 0$ ergaben sich nach dem oben genannten Verfahren folgende Werte

$$\Lambda^{o}_{1/4\ Th(NO_3)_4} = (140 \pm 1)\ cm^2\,\Omega^{-1}mol^{-1}$$

$$\Lambda^{o}_{1/4\ Th(ClO_4)_4} = (135 \pm 1)\ cm^2\,\Omega^{-1}mol^{-1}$$

Unter Verwendung der in der Literatur angegebenen Werte der Einzelionenleitfähigkeiten des NO_3^-- und ClO_4^--Ions ergab

sich der Grenzwert der Einzelionenleitfähigkeit des Thoriumions zu

Nitratsystem:

$$\lambda^{o}_{1/4\ Th^{4+}} = (69 \pm 1)\ \ cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$$

Perchloratsystem:

$$\lambda^{o}_{1/4\ Th^{4+}} = (68 \pm 2)\ \ cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$$

Dieser Wert steht innerhalb der Fehlergrenze in Übereinstimmung mit den Literatur-Werten von D. Azoulay und K. H. Mc Corkle[50,51], wodurch die Gültigkeit der Anwendbarkeit des im Arbeitskreis aufgestellten Näherungsverfahrens auf vierwertige Aktinidionen gezeigt werden konnte.

Die Beweglichkeit des Thoriumions ergibt sich zu:

$$u^{o}_{1/4\ Th^{4+}} = (7,1 \pm 0,1).10^{-4}\ \ cm^2 V^{-1} s^{-1}$$

Die Leitfähigkeitswerte wurden auf das hypothetische Standardsystem Wasser umgerechnet. Hierbei ergaben sich die Werte der Assoziationskonstanten zu

$$K_{A_{Th(NO_3)_4}} = (3,3 \pm 0,3).10^{8}\ \ mol^4 l^4$$

$$K_{A_{Th(ClO_4)_4}} = (7,9 \pm 0,8).10^{8}\ \ mol^4 l^4\ ,$$

was das Vorliegen der betreffenden Substanzen als schwache Elektrolyte im Standardsystem beweist.

Die Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahlen konnte nicht nach der direkten "moving-boundary"-Methode erfolgen, da kein geeignetes langsamer wanderndes Indikatorion auffindbar war. Deshalb wurde das indirekte "moving-Boundary"-Verfahren angewendet, wobei das Kobaltion als gefärbtes Ion die optische Verfolgung der Grenzschicht ermöglicht. Mit ^{60}Co als Indikator ließ sich bei niedrigen Konzentrationen das Radioisotopenverfahren anwenden.

Die Umrechnung der ermittelten Werte nach der Rysselbergh'-schen Theorie auf das Standardsystem Wasser und deren Extrapolation auf die Ionenstärke $I \rightarrow 0$ ergab folgenden Wert:

$$T^{o}_{1/4\ Th^{4+}} = t^{o}_{1/4\ Th^{4+}} = 0{,}492 \pm 0{,}005$$

Aus den Überführungszahlen wurde mit Hilfe der errechneten Äquivalentleitfähigkeit des Thoriumnitrats bei $I \rightarrow 0$ die Einzelionenleitfähigkeit des Thoriumions berechnet.

Nitratsystem:

$$\lambda^{o}_{1/4\ Th^{4+}} = (69 \pm 1)\ cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$$

Dadurch konnte die Einzelionenleitfähigkeit, die aus Thoriumnitrat- bzw. Thoriumperchlorat-Leitfähigkeitsmessungen ermittelt worden war, mit Hilfe der Überführungsmessung bestätigt werden.

Aus den Einzelionenleitfähigkeiten ließ sich die Solvatationszahl des Th^{4+} im Standardsystem Wasser nach der Anbringung der Korrektur von Robinson und Stokes errechnen.

$$n_j = 22$$

Somit zeigt sich, daß Th^{4+} als vierwertiges Aktinidenelement in seinem elektrischen Verhalten in Übereinstimmung mit anderen vierwertigen Ionen steht.

LITERATURVERZEICHNIS

1 H. Harder, H. W. Müller
Die HTR-Baulinie in der Bundesrepublik Deutschland, Atomwirtschaft, April 1977

2 G. Koch „Transurane"
Gmelin Erg. z. 8. Aufl. Bd. 7b, Springer-Verlag(1974) 177

3 F. Baumgärtner, H. Philipp
Fortschr. chem. Forsch. 12 (1969) 712

4 A. Samartseva
Radiochimia 14 (1972) 94

5 B. A. Bilal
J. Inorg. Nucl. Chem. 34 (1972) 348

6 G. S. Sinitsyna
Radiochimia 14 (1972) 4

7 B. A. Bilal
Chemie Ing. Techn. 45 (1973) 841

8 A. Weissberger
Physical Methods of Organic Chemistry, Bd. 4,New York (1960) 3049

9 G. Marx, L. Fischer, W. Schulze
Radiochim. Acta 2 (1963) 9

10 G. Marx
Dissertation, TU Berlin, 1963

11 W. Schulze, M. Hornig, G. Marx
Z. Physik. Chem. N.F. 53 (1967) 106

12 M. Spiro
Physical Methods of Chemistry, Part II A, A. Weissberger, B. W. Rossiter (Eds) Wiley, New York (1971) 259

13 L. Onsager
Physik. Z. 28 (1927) 277

14 P. Debye, E. Hueckel
Physik. Z. 24 (1923) 185

15 R. A. Robinson, R. H. Stokes
Electrolyte Solutions, Butterworths,
London (1959, rev. 1970) 140

16 J. O. Bockris, K. N. Reddy
Modern Electrochemistry, Vol. 1, Plenum Press,
New York (1970) 372

17 R. M. Fuoss, L. Onsager
J. Physic. Chem. 61 (1957) 668

18 R. M. Fuoss, L. Onsager
Proc. nat. Acad. Sci. USA 41 (1955) 274, 1010

19 D. A. Mac Innes
J. Amer. chem. Soc. 54 (1925) 1922

20 H. Bischoff
Dissertation, FU Berlin, 1978

21 G. Marx, H. Bischoff
J. Radioanal. Chem. 30 (1976) 567

22 M. Spiro
J. Chem. Educ. 33 (1956) 464

23 G. Marx
Habilitation, FU Berlin (1968)

24 L. G. Longsworth
J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 2741

25 D. A. Mac Innes, T. Shedlovsky
J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 1429

26 D. A. Mac Innes, L. G. Longsworth
Chem. Rev. 11 (1932) 171

27 P. Van Rysselberghe
J. Amer. chem. Soc. 55 (1933) 990

28 P. Van Rysselberghe
J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 1435

29 G. T. Seaborg
The Transuranium Elements, Yale Univ. Press,
New Haven (USA) (1958)

30 C. Keller
The Chemistry of Transuranium Elements,
Verlag Chemie, Weinheim (1971)

31 J. Berndt
Dissertation, FU Berlin, 1977

32 M. Spiro in Weissberger
Chemistry, Volume 1 Part II A

33 Handbook of Chemistry and Physics, 49 Aufl.,
Cleveland Ohio (1968)

34 H. Bischoff
Diplomarbeit, FU Berlin (1971)

35 G. Jones, G. M. Bollinger
J. Amer. chem. Soc. 53 (1931) 411

36 G. Jones, M. J. Prendergast
J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 736

37 G. Kortuem
Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie,
Weinheim (1972) 16

38 H. Brauner
Diplomarbeit, FU Berlin (1971)

39 G. Jones, M. J. Josephs
J. Amer. chem. Soc. 50 (1928) 1049

40 K. Hahnefeld
Dissertation, FU Berlin (1966)

41 A. C. Neish
J. Amer. chem. Soc. 26 (1904) 781

42 Malal, Suk, Ryba
The Determination of Th, Chem. Listy 48 (1954) 533

43 W. W. Sabol und B. F. Rider
U.S. At. Energy Comm. Rept., KAPL-1477, 1956

44 Report of the Chemistry and Chemical Engineering Section for May-July 1954, U.S. At., Energy Comm. Rept., KAPL-1159, S. 73

45 G. Muller
Praktikum der quantitativen chemischen Analyse
8. Aufl., S. Hirzel Verlag Leipzig (1968) 358

46 A. K. Covington, J. E. Prue
J. chem. Soc. (London) (1957) 1567

47 R. A. Robinson, R. H. Stokes
Elektrolyte Solutions, Butterworths, London (1959,rev. 1970) 140

48 R. Haase, K. H. Dücker
Z. physik. Chem. Neue Folge 46 140(1965)

49 R. Haase, P. F. Sauermann und K. H. Dücker
Z. physik. Chem. Neue Folge 47 224(1965); 48 206(1966)

50 D. Azoulay, A. Sahar
J. chem. Soc, Faraday Trans 1 69(9) 1618(1973)

51 K. H. McCorkle
USAEC Rep. NO. ORNL-TM-1536(1966)

52 R. A. Robinson, R. H. Stokes
Elektrolyte Solutions, Butterworths, London
(1959,rev. 1970) 126

53 R. A. Robinson, R. H. Stokes
Elektrolyte Solutions, Butterworths, London
(1959,rev. 1970) 73

54 J. F. Swindells
J. Colloid. Soc. 2 177(1947)

55 R. A. Robinson, R. H. Stokes
Elektrolyte Solutions, Butterworths, London
(1959, rev. 1970) 118

56 L. Pauling
Die Natur der chemischen Bindung,Ithaca, N.Y.
(1960) 518

57 K. A. Kraus, R. W. Holmberg
J. Phys. Chem. 58 (1954) 325

58 I. A. Weeks
Aust. J. Chem. 20 (1967) 2259

Die vorliegende Arbeit wurde in der Radiochemischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Marx möchte ich meinen besonderen Dank für die Themenstellung, für die intensive Betreuung der Arbeit sowie für seine ständige Bereitschaft zu Diskussionen beim Auftreten von Schwierigkeiten aussprechen.

Herrn Prof. Dr. W. Schulze gilt mein Dank für die kritische Durchsicht der Arbeit.

Herrn Dipl.-Chem. H. Bischoff danke ich für die Durchführung der Rechnungen mit dem von ihm entwickelten Rechenprogramm.

Lebenslauf

11.11.1942	geboren als Sohn des Mechanikers Mohammad Bestanpouri und seiner Ehefrau Sahle Bestanpouri in Massjed-Soleiman/Iran
1963	Abitur an der Sina Oberschule in Massjed-Soleiman
1966	Beginn des Chemiestudiums and der Freien Universität Berlin
1972	Vordiplomprüfung
1974	Mündliche Diplomprüfung und Abschluß der Diplomarbeit "Bestimmung der Beweglichkeiten der H^+- und Pikrationen in wasserfreiem n-Butanol bei 25 ^oC mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen" in der Radiochemischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin bei Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Marx
	Beginn der Dissertation am selben Ort unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr.-Ing G. Marx
	Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin